

جامعة محمد خيضر

كلية العلوم الدقيقة و علوم الطبيعة و الحياة

قسم علوم المادة



مذكرة ماستر

علوم المادة

فيزياء

فيزياء طاقيية و طاقات متجددة

رقم : ادخل رقم تسلسل المذكرة

من إعداد الطالب :

بوزناق رمضان

يوم : 19/06/2023

تصنيع الليزر في زجاج $Sb_2O_3-U_2O-WO_3$ بطاقة فونون
منخفضة مطعم ب Pr^{3+}

لجنة المناقشة

مقرر	جامعة محمد خيضر	أ.د.	سلطاني محمد توفيق
رئيس	جامعة محمد خيضر	أ. مح أ	بلعمري جمال
مناقش	جامعة محمد خيضر	أ. مح أ	بعزوزي مراد

السنة الجامعية : 2023/2022

إهداء

إلى روح أبي رحمة الله عليه.

إلى أمي الغالية أطال الله عمرها.

إلى رفيقة الدرب و الدراسة، سندي حفظها الله.

إلى جميع اخوتي الأعزاء.

إلى صديقي الغالي الأستاذ فارس حلفاوي.

إلى كل من ساندني من قريب أو من بعيد.

أهدي لكم ثمرة عملي هذا ، راجيا من المولى عز و جل أن يوفقكم في حياتكم و
ينير دربكم ، حفظكم الله أجمعين.

شكر و تقدير

أتوجه بجزيل الشكر للأستاذ المشرف محمد توفيق سلطاني على توجيهاته ونصائحه القيمة، التي كانت عوناً في إتمام هذه المذكرة .

أشكر الأستاذ الفاضل بلعمري جمال لقبوله ترأس لجنة المناقشة.

كل الشكر للأستاذ بعزوزي مراد لقبوله مناقشة مذكرتي.

الفصل الأول عموميات على الزجاج

- 11.....1.I- تاريخ الزجاج:
- 12.....2.I- تعريف الزجاج :
- 13.....3.I- إنتاج الزجاج :
- 13.....1.3.I-الانتقال الزجاجي (la transition vitreux)
- 13.....4.I- درجة حرارة الانتقال الزجاجي.....
- 14.....5.I- النموذج البنيوي للزجاج :
- 14.....1.5.I- بنية الزجاج البسيط :
- 14.....1.1.5.I-نموذج غولد سميث (Goldsmith)
- 15.....2.1.5.I-نموذج Zachariazen:
- 15.....2.5.I- بنية الزجاج المركب :
- 15.....1.2.5.I-الأكاسيد المشكلة للزجاج :
- 16.....2.2.5.I-الأكاسيد المحولة للزجاج :
- 17.....3-2-5.I-3 الأكاسيد البينية (الوسطية) للزجاج :
- 18.....6.I- أنواع الزجاج :
- 18.....1.6.I- الزجاج الطبيعي :
- 18.....2.6.I- الزجاج الصناعي :
- 18.....1.2.6.I- الزجاج الأكسيدي :
- 18.....2.2.6.I- زجاج الكالكوجين :
- 18.....3.2.6.I- زجاج الهالوجين :
- 19.....4.2.6.I- زجاج الأكاسيد الثقيلة :
- 19.....5.2.6.I- الزجاج المفلور :
- 19.....7.I- أكسيد الأنتيموان :
- 19.....1.7.I- لمحة تاريخية عن الأنتيموان Sb_2O_3 :
- 20.....2.7.I- تعريف أكسيد الأنتيموان Sb_2O_3 :
- 21.....3.7.I-بنية أكسيد الأنتيموان :
- 22.....4.7.I- أكسدة الأنتيموان :
- 23.....5.7.I- الفائدة من إستخدام زجاج أكسيد الأنتيموان Sb_2O_3 :
- 23.....6.7.I- الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد الأنتيموان:
- 23.....1.6.7.I- الخصائص الفيزيائية :
- 24.....8.I- الأتربة النادرة :
- 25.....1.8.I- البراسيوديميوم Pt^{3+} :
- 25.....2.8.I- خصائص البراسيوديميوم واستخداماته :

- 3.8.I- مركبات البراسيوديميوم : 26.....
- 4.8.I- ثلاثي فلوريد البراسيوديميوم PrF_3 : 26.....
- 5.8.I- : تطبيقات البراسيوديميوم Pr^{3+} في مجال الليزر: 28.....
- 9.I- الزجاج المطعم بالأتربة النادرة : 28.....

الفصل الثاني الطرق التجريبية لتحضير و دراسة الزجاج

- 1.II. العمل التطبيقي : 35.....
- 1.1.II. المواد الكيميائية المستخدمة : 35.....
- 2.1.II. اختيار البوتقة : 35.....
- 3.1.II. تحضير العينات الزجاجية : 36.....
- 4.1.II. عملية الإنصهار : 36.....
- 5.1.II. عملية التبريد : 37.....
- 6.1.II. عملية الصقل : 38.....
- 2.II. طرق التوصيف المستخدمة : 38.....
- 1.1.2.II. الخصائص الحرارية : 38.....
- 1.1.2.II. التحليل الحراري للمسعر التفاضلي الماسح (DSC) : 38.....
- 2.2.II. الخصائص الضوئية : 40.....
- 1.2.2.II. التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية (UV-visible): 40.....
- 3.2.II. الخصائص البنيوية : 40.....
- 1.3.2.II. مطيافية الشععة تحت الحمراء : 40.....
- 2.3.2.II. مطياف الطيف الضوئي Spectrofluorometer : 42.....
- 4.2.II. الخصائص الفيزيائية : 43.....
- 1.4.2.II. قياس الكثافة : 43.....
- 3.II. التضخيم البصري (الليزر) : 44.....

الفصل الثالث النتائج و المناقشة

- 1.III. الدراسة التجريبية : 49.....
- 1.1.III. المواد الكيميائية المستخدمة في تحضير الزجاج : 49.....
- 2.1.III. تحضير الزجاج : 50.....
- 2.III. النتائج و التحاليل : 51.....
- 1.2.III. الخصائص الحرارية: 51.....
- 2.2.III. الخصائص الضوئية (التحليل البصري) : 51.....
- 1.2.2.III. مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV / VIS) : 51.....
- 3.2.III. الخصائص البنيوية. 53.....
- 1.3.2.III. مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR) : 53.....
- 4.2.III. مطياف الطيف الضوئي spectrofluorometer : 54.....

56..... 5.2.III قياس مدة العمر

57..... 6.2.III لون طيف الضوء

قائمة الأشكال

- الشكل 1.I: تغيرات الحجم بدلالة درجة الحرارة (زجاج – بلور).
- الشكل 2.I: مجال استقرار متعددات الوجوه تبعاً لقيمة النسبة بين نصفي قطري الشاردين السالبة والموجبة ($mr/0r$).
- الشكل 3.I: (a) يبين بناء السيليكا المتبلورة و (b) السيليكا الزجاجية.
- الشكل 4.I: دخول أيونات الكالسيوم الثنائي Ca^{2+} في شبكة السيليكا
- الشكل 5.I: دخول أيون الصوديوم Na^+ في شبكة السيليكا
- الشكل 6.I: استقرار أيون Al^{3+} محل أيون Si^{4+} في الشبكة وموقع الأيون القاعدي M^+
- الشكل 7.I: النافذة الضوئية لعائلات الزجاج الثلاث: الأكاسيد – المفلورة – الكالكوجين
- الشكل 8.I: مسحوق أكسيد الأنتيموان
- الشكل 9.I: بنية أكسيد الأنتيموان الثلاثي Sb_2O_3
- الشكل 10.I: هيكل أكسيد الأنتيموان الرباعي Sb_2O_4
- الشكل 11.I: هيكل أكسيد الأنتيموان الخماسي Sb_2O_5
- الشكل 12.I: البنية a.cermontite , b.valentinite , c.cervantite
- الشكل 13.I: موقع العناصر الترابية في الجدول الدوري
- الشكل 14.I: عنصر البراسيوديميوم Pr .
- الشكل 15.I: مسحوق ثلاثي فلوريد البراسيوديميوم
- الشكل 16.I: البنية البلورية لثلاثي فلوريد البراسيوديميوم
- الشكل 17.I: مخطط يمثل مستويات الطاقة لأيون البراسيوديميوم Pr^{3+}
- الشكل III1: جهاز الميزان KERNABS 220-4N
- الشكل II2: موقد لهب البنزين
- الشكل 3.II: الصفائح النحاسية المستعملة في سكب الزجاج
- الشكل 4.II: صورة للفرن الكهربائي ISOLAB

الشكل 5.II: آلة الصقل المستخدمة Pressi-Minitec 233 مع الأوراق الكاشطة المستعملة

الشكل 6.II: منحني جهاز المسعر التفاضلي الماسح للزجاج

الشكل 7.II: خلّيتي جهاز المسعر التفاضل الماسح

الشكل 8.II: جهاز المسعر التفاضلي الماسح DSC

الشكل 9.II : Perkin Elmer Lambda 35 UV/Vis

الشكل 10.II : مجالات الأشعة تحت الحمراء

الشكل 11.II : جهاز مطياف الأشعة تحت الحمراء Perkin Elmer FT-IR spectrometre

الشكل 12.II : جهاز قياس الطيف الضوئي spectrofluorometer

الشكل 13.II : جهاز قياس الكثافة OHAUS

الشكل 14.II: مبدأ عمل إنتاج الليزر.

الشكل 1.III صورة للعينات الزجاجية المصقولة للنظام المدروس

الشكل 2.III مخطط DSC للزجاج المدروس

الشكل 3.III طيف معامل الإمتصاص في المجال UV-Vis و IR للزجاج المدروس

الشكل 4.III طيف النفاذية الأشعة تحت الحمراء للعينه المدروسة

الشكل 5.III منحني طيف الانبعاث عند (مئار عند 448 نانومتر) و طيف الاثارة (عند تثبيت الانبعاث عند 602 نانومتر)

الشكل 6.III مستويات الطاقة الانبعاث والاثارة للأيون Pt^{3+} [3]

الشكل 7.III طريقة التقريب الأسّي لمنحني الانبعاث عند 602 و الإثارة عند 448 للعينه SNWP0.25

الشكل 8.III لون ليزر الزجاج المدروس

قائمة الجداول

الجدول III.1: خصائص عناصر التركيب الكيميائي للعينة

الجدول III.1 : النسب المئوية لتركيب العينة

الجدول III.2 : لمنحنى مدة العمر و نسبة الخطأ و الدقة للعينة المدروسة

مقدمة عامة

الزجاج هو مادة صلبة غير عضوية، عادة ما تكون شفافة أو نصف شفافة، صلبة، سهلة الانكسار، غير نافذة للمواد الطبيعية. بالرغم من أنه استعمل منذ القدم إلا أنه لا يزال مهم جدا في استعمالات شتى، مثل المباني والأدوات والأواني المنزلية ومعدات الاتصالات السلكية. وتختلف أنواع الزجاج اختلافا شاسعا باختلاف مكوناتها وخصائصها الفيزيائية.

الهدف من اعداد هذه المذكرة هو تحضير و دراسة زجاج اكسيد الالتيمنون ذو النظام الثلاثي المطعم ب Pr^{3+} و طيف لون الليزر.

تم تقسيم هذه المذكرة الى ثلاثة فصول بحيث أن الفصل الأول تم تخصيصه لعرض عموميات حول الزجاج بذكر أنواعه و عائلاته، و التركيز على اكسيد الالتيمنون و خصائصه، ثم ذكر الأتربة النادرة و خصائصهم الفصل الثاني تحت عنوان الطرق التجريبية لتحضير و دراسة الزجاج، و سيتم ذكر الطرق المتبعة لتحضير العينة الزجاجية و طرق توصيفها الحرارية و البصرية و البنوية.

الفصل الثالث خصص لعرض النتائج و مناقشتها حيث سنقوم بتقديم النتائج التي تحصلنا عليها و مناقشتها.

الفصل الأول :

عموميات حول

الزجاج

المقدمة :

من بين المنتجات العديدة والمتنوعة التي تشهد العبقرية الصناعية للإنسان ، هناك عدد قليل جدا من المنتجات التي لها استخدامات متعددة وهي الزجاج ، هذه المادة الشفافة الغنية بخصائصها ومميزاتها والتي في مناخنا على وجه الخصوص تحمينا من تقلبات الأحوال الجوية ومع ذلك تتيح لنا الإستمتاع بنقاء الشمس ، فتلك المنازل والمباني الفخمة التي تتباهى بالمرايا والثريات والبلورات التي تنكسر جوانبها المنشورة وتعكس الضوء بمثل هذا التألّق . إن العلوم الطبيعية تدين بأكبر قدر لهذه المادة الصلبة ، فعن طريق الزجاج قام العلم بتحليل الضوء ، وتحليل ووزن الهواء ، وقياس الحرارة ، وهو العنصر الرئيسي للتلسكوب ، ودراسة الكهرباء وغيرها من المنافع التي لا تعد ولا تحصى.

إن تعدد هذه المزايا تضمن للزجاج إهتماما واسعا ومشروعا جديرا بالبحث عن اختراعه ، إذ وجب على المرء أن يكون فضوليا ، لمعرفة أولى الشعوب التي صنعتها وكيف تم إنتقائها ، وماهي الإستخدامات التي استخدمها في صنعه . [1]

حيث سنتطرق في هذا الفصل إلى نظرة عامة حول الزجاج من خلال إعطاء تعريفا خاصا به ، والتطرق إلى أهم التصنيفات والأنواع التي يتميز بها ، كما سنحاول تقديم مفاهيم نظرية لأكسيد الأنتيموان ، تركيبته ، وكذا الأتربة النادرة وخصائصها ، وتطبيقاتها البصرية في مجال الليزر.

1.I- تاريخ الزجاج:

من المعروف أن التراث الإنساني لم يولد فجأة ، بل كانت هناك دائما مقدمات لذلك التراث. وقد عرف الزجاج منذ بداية التاريخ الذي تركه الإنسان كسجلات أثرية يستدل بها على حياته. فقد وجدت أدوات كثيرة من الزجاج الطبيعي في أماكن متفرقة من العالم وقد استخدم الإنسان البدائي هذا الزجاج في عمل الأسلحة والأدوات الدفاعية في ذلك الوقت ، وكثير من هذه الأدوات محفوظة في متحف التاريخ الطبيعي بشيكاغو. و عموما لم يعرف حتى الآن تاريخ بدء صناعة الزجاج ، ويمكن القول بأن اكتشاف النار أدى لاكتشاف الصناعات التي تعتمد على الحرارة مثل الفخار والخزف والزجاج والواقع أن قصة الزجاج لا تسير في خط منتظم ، وذلك بسبب الظروف والأهداف والمصادر البالغة الاختلاف عن فن وصناعة الزجاج من عصر إلى عصر ومن بلد إلى بلد آخر يختلف جغرافيا وثقافيا وحضاريا. وقيل إن صناعة الزجاج ليست مجرد صناعة ذات طابع يقوم على المنفعة وحدها ، وإنما هي ابتكار فطري وتلقائي ينبثق من روح الإنسان وتحقق بفضل براعته الفنية فهو إذن فن من الفنون الصناعية .

وإذا كانت طرق صناعته بسيطة نسبياً في بدء أمرها فلا يجب أن تغيب عن أبصارنا العوامل ذات الطابع الجمالي التي اتسم بها هذا الانتاج ، والتي استمر بعضها حتى العصر الحديث فالأنية الزجاجية على سبيل المثال رقيقة و جميلة وأعناقها واسعة ومنطلقة الى أعلى. ولزجاجات الزينة والعمود أعناق أطول من بطونها. ومن العسير تحديد تاريخ أو تعريف أصل الأواني والأعمال التي صنعت خلال فترة ما قبل الميلاد الا في بعض المناطق مثل مصر و سوريا و أرمينيا والعراق . وهناك من القصص أقاويل كثيرة ومختلفة تحاول إثبات صحة معرفة الزجاج ونشأته وبدايته ، فمنهم من قال إنه من أصل فارسي ساساني ، ومنهم من قال إنه من أصل آشوري، ومنهم من قال نشأته في مصر نظراً لما توافر لسكان مصر من أمن ومعيشة رغبة بعيدة عن الجوع والمسكنة وإيمانهم بالحرية والخلود زادهم أمناً فانصرف الكهنة إلى البحث والعلم في كل نواحي الحياة وسر الكون وما فيه، ولا تزال آثارهم باقية تعزز هذا القول وانني لم أجد بشكل قاطع ما يبرهن على صحة هذه الأقاويل بخلاف الأدلة والبراهين التي تشير إلى ما يؤكد أن المصريين القدماء أول من صنع الزجاج وعرفه فقد وجدت في مقابرهم أقدم آثار لهذه المادة حيث كانوا يصنعونها ، فيما قبل الميلاد بحوالي أربعة آلاف عام ، وهناك بعض أنواع من الخزف والتعاويذ الزجاجية مؤرخة بهذه الفترة ومازال الكثير منها محفوظاً في المتاحف ودور الآثار بجميع أنحاء العالم. ومن أهم استخدامات المصريين القدماء لمادة الزجاج ، طلاء الأسطح والطبقات الخارجية للأدوات الاستخدمية والأنية الفخارية والواجهات المعمارية ودهان التماثيل والتماثيل بطبقة من الزجاج ، فقد كان السطح المراد طلاؤه يرش ببودرة الزجاج ثم يعرض للتسخين بالحرارة حتى تلتصق هذه الطبقة الزجاجية وتعطي سطحاً لامعاً مزججاً [2].

ففي المجال العلمي حتى القرن العشرين ركزت الأبحاث بشكل أساسي على تكوين الزجاج على وجه الخصوص ، حيث ساهم اختراع الأدوات البصرية بشكل كبير في تقدم المعرفة حول الزجاج مثل (إضافة أكسيد الرصاص لزيادة معامل الإنكسار ، وتنويع تركيبات الزجاج البصري عن طريق إضافة أكسيد البورون والفسفور) . من ناحية أخرى فإن الاهتمام بهيكل الزجاج يعود فقط إلى النصف الثاني من القرن العشرين ، وقد حفز بقوة ظهور التقنيات الحديثة باستخدام الزجاج في شتى المجالات كالاتصالات عن طريق الألياف الضوئية، Xerographic.. [3].

2.I- تعريف الزجاج :

للزجاج عدة مفاهيم وتعريفات نذكر منها :

الزجاج مادة صلبة لا بلورية تميزها ظاهرة الانتقال الزجاجي ، عادة ما تكون شفافة أو نصف شفافة ، صلبة وسهلة الإنكسار . [4]

الزجاج مادة شفافة تكون بيضاء أو ملونة ، صلب وهش في درجات الحرارة العادية ، يكون لكسره ملمس معين يسمى كسر زجاجي ، يصبح لزجاً أو سائلاً عند درجات الحرارة المرتفعة ، ينتج بشكل عام عن خلط مزيج من السيليكا النقية بدرجة أو بأخرى مع مادة قلووية أو معدنية في حرق عنيف . [5]

I.3- إنتاج الزجاج :

يمكن الحصول على الزجاج بثلاث طرق مختلفة :

- 1- بدءا من الطور الغازي وذلك بتكثيف الغاز الذي يعطي الزجاج على شكل طبقات رقيقة ، هذه الطريقة قابلة للتطبيق على المعادن مثل السيليكون Si والجرمانيوم Ge.
- 2- من الطور الصلب عن طريق تشوه التركيب البلوري تحت تأثير الإشعاع أو مجموعة من إجراءات ميكانيكية .
- 3- انطلاقا من الحالة السائلة ، إذ تعتبر هذه التقنية هي الأكثر استخداما في تصنيع الزجاج ، فهي تعتمد على إذابة المواد الأساسية حتى يتم الحصول على سائل ذو درجة حرارة عالية ليتم تبريده بسرعة كبيرة لتجنب إعادة التبلور. [6]

I.3.1- الإنتقال الزجاجي (la transition vitreux)

هو الإنتقال من الحالة الصلبة إلى الحالة السائلة للزجة ويحدث ذلك عند التبريد السريع للسائل المنصهر ، ثم تزداد لزوجته تدريجيا إلى أن يتحول إلى مادة صلبة غير متبلورة وهي ما تسمى بعملية التزجج [7] .

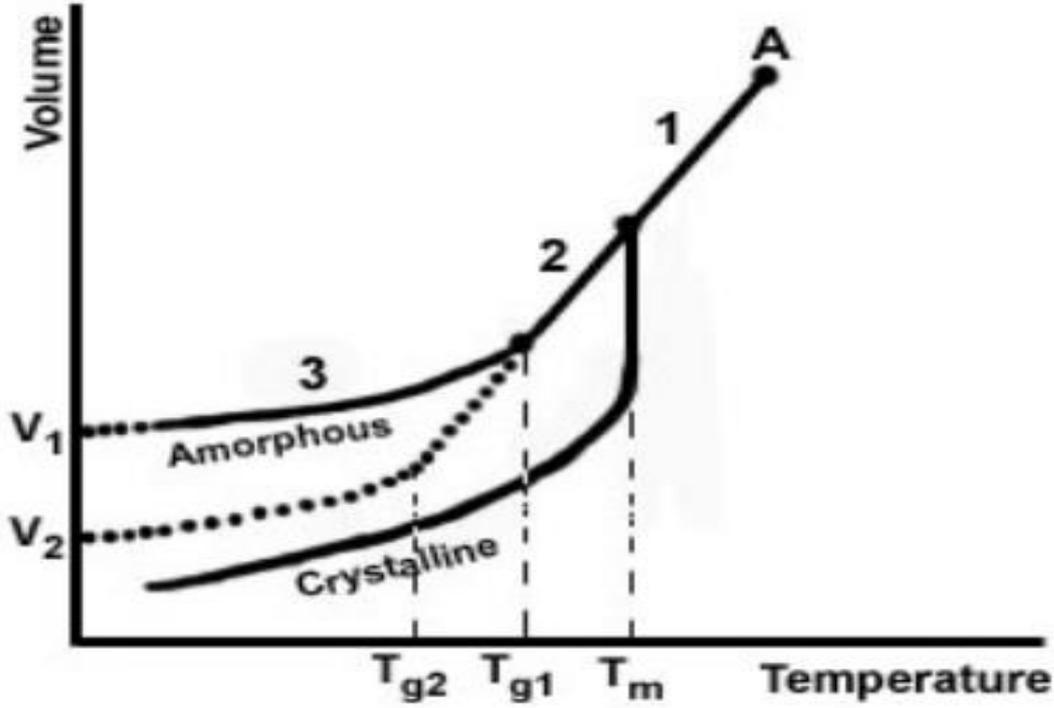
I.4- درجة حرارة الإنتقال الزجاجي

عند القيام بتبريد منصهر زجاجي يحدث تقلص في البنية البلورية ، أي يحدث تناقص في الحجم يصاحبه انخفاض في درجة الحرارة ، فإذا كانت النقطة A تمثل الزجاج في حالته السائلة وبدرجة حرارة أكبر من درجة حرارة الإنصهار ، تفقد الذرات في درجة حرارة أقل من درجة الحرارة في النقطة A طاقتها ، ثم تترايط ليتشكل خليط (سائل- صلب) ، أما عند درجة حرارة أقل من T_m فإن الزجاج يكون في حالة صلبة ولكنه يحمل صفات السائل (زجاج لزج) - المنطقة 2-.

- وفي نهاية المنطقة يحصل ثبات نسبي في الحجم مع استمرار انخفاض درجة الحرارة.
- تسمى درجة حرارة التحول من الحجم المتغير الى الحجم الثابت بدرجة حرارة الإنتقال الزجاجي T_g (Super cooled Liquid). وتسمى المنطقة 2- ب:

حيث في نهاية المرحلة يأخذ الزجاج الحجم النهائي . أما المنحنى المنقط يعبر عن حالة إطالة فترة التبريد (معدل التبريد بطيء) (C/sec) ، أي أن الفترة الزمنية التي يصل بها الزجاج إلى التصلب أطول ، فيكون معدل فقدانه للحرارة بطيء ولذلك تكون (T_{g2}) أقل من (T_{g1}) ، والحجم النهائي يكون أقل وبالتالي كثافة الزجاج تكون أعلى [8].

- توصلنا إلى أن معدل التبريد له تأثير جد مهم للحصول على خواص الزجاج . [8]



الشكل 1.I: تغيرات الحجم بدلالة درجة الحرارة (زجاج - بلور). [8]

5.I- النموذج البنيوي للزجاج :

تتركب معظم أنواع الزجاج من مجموعة من الأكاسيد منها ذات بنية بسيطة ومنها ذات بنية مركبة ولمعرفة ذلك نعلم على فرضيتان ، الأولى هي النظرية البلورية المفترضة أن الزجاج يتشكل من مجموعة من المجالات الذرية الصغيرة المرتبة وتسمى البلورات ، فيما تنص الفرضية الثانية التي أتى بها العالم Zachariazen سنة 1932 م على عدم وجود مجالات ذرية مرتبة فبنية الزجاج تعتمد على نسبة الأكاسيد المكونة له . [9]

1.5.I- بنية الزجاج البسيط :

يتكون الزجاج من نوع واحد من الأكاسيد ويكون ترتيب الجزيئات عشوائي وهو يمثل الشبكة العشوائية التي تأخذ أشكال متعددة الأوجه وهي :

الزجاج السيليكاتي ويتكون من جزيئات SiO_2 .

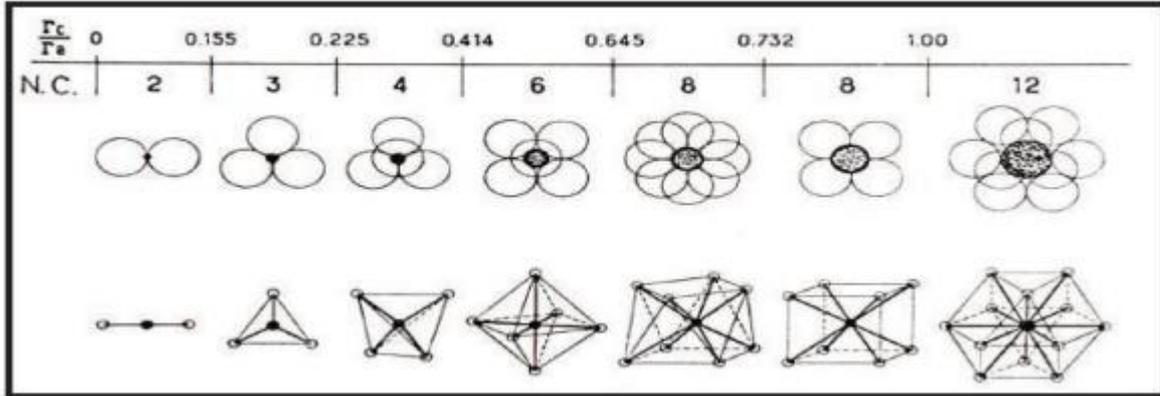
الزجاج الفوسفاتي ويتكون من جزيئات P_2O_5 .

الزجاج البوراتي ويتكون من جزيئات B_2O_3 . [7]

1.1.5.I- نموذج غولد سميث (Goldsmith)

خلال عام 1926 واستنادا الى ملاحظاته الخاصة حول زجاج الأكسيد البسيط M_xO_y ، افترض أن أكسيدا ما يمكن أن يعطي زجاجا بسهولة ، اعتمادا على النسبة بين نصف قطر الكاتيون والأكسجين (mr/Or) والتي تتراوح بين 0.2 و 0.4 ، وللتحقق من صحة هذا المعيار يتم بواسطة الأكاسيد التالية :

B_2O_3 و SiO_2 و P_2O_5 ، ولكن ليس على الإطلاق بواسطة BeO الذي يحترم قاعدة غولد سميث ولكنه لا يشكل الزجاج أبداً . [10]



الشكل 2.I: مجال استقرار متعددات الوجوه تبعا لقيمة النسبة بين نصفي قطري الشاردتين

السالبة والموجبة ($mr/0r$) . [11]

2.1.5.I-نموذج Zachariazen:

لقد فرض Zachariazen في نمودجه أن الأكاسيد المشكلة للزجاج تخضع لمجموعة من القواعد وهي :

- ✚ يجب أن تشترك متعددات الأوجه في الرؤوس ولا يمكن لها أن تشترك في الأوجه .
- ✚ على الأقل ثلاثة رؤوس لكل متعدد الأوجه تكون مشتركة مع متعددات سطوح أخرى .
- ✚ كل ذرة أكسجين ترتبط بشاردتين موجبتين على الأكثر .
- ✚ عدد ذرات الأكسجين المحيطة بالشاردة السالبة يجب أن تكون صغيرة [12].

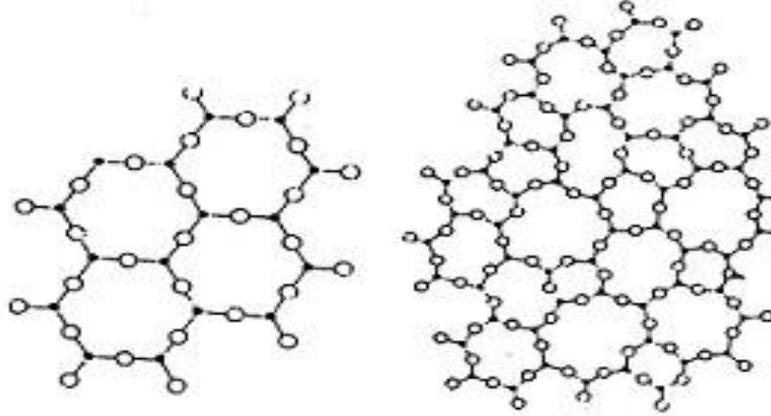
2.5.I- بنية الزجاج المركب :

الزجاج المركب هو زجاج يتشكل من أكسيدين أو أكثر من الأكاسيد ، ولقد تم تصنيف هذه الأكاسيد من حيث وظائفها في الشبكة الزجاجية إلى ما يلي [12]:

1.2.5.I-الأكاسيد المشكلة للزجاج :

وهي أكاسيد لها القدرة على تشكيل الزجاج البسيط بمفردها عن طريق بناء رباعي السطوح متصلة ببعضها البعض عن طريق الأكسجين " جسر " بروابط تساهمية بحتة ، ومن بين هذه الأكاسيد المشكلة :

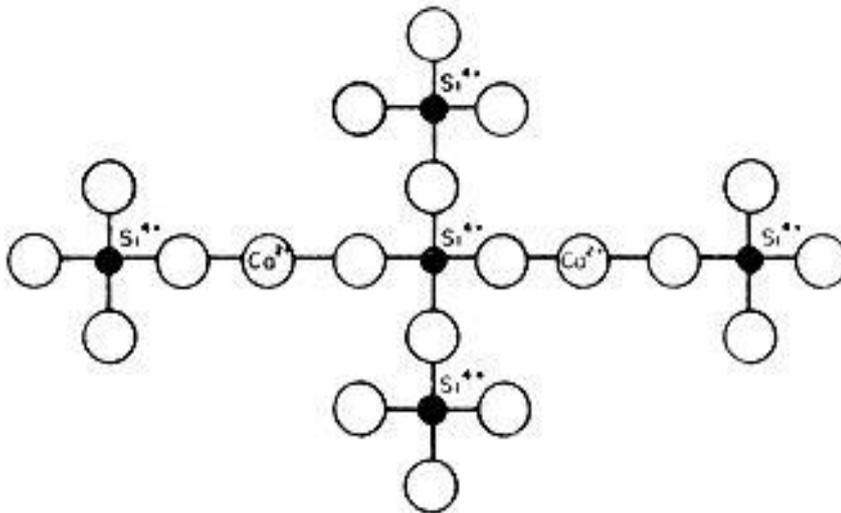
[13]. $SiO_2 - GeO_2 - As_2O_3 - P_2O_3$



الشكل 3.I: (a) يبين بناء السيليكا المتبلورة و (b) السيليكا الزجاجية . [13]

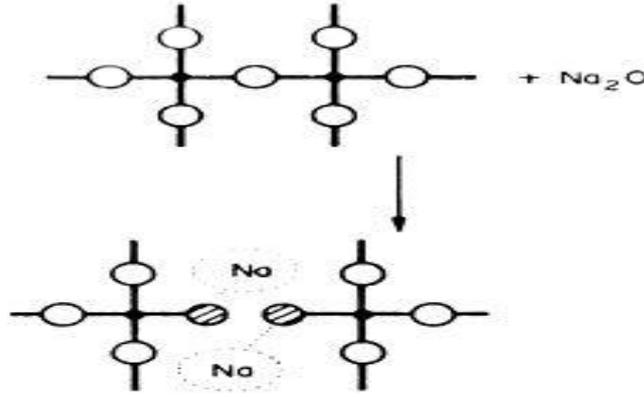
2.2.5.I- الأكاسيد المحولة للزجاج :

الأكثر شيوعاً هي الأكاسيد القلوية (Li_2O و Na_2O و K_2O و Cs_2O) و الأكاسيد الأرضية القلوية (MgO و CaO و BaO) ، إن إضافة مثل هذه الأكاسيد إلى التركيبة الأولية للزجاج يسبب تمزق جسور Si-O-Si [14] ، إذا فالزجاج السيليكي يمتلك شبكة عشوائية لرباعي الأوجه مترابطة من خلال أيونات الأكسجين – السيليكون وعندما يختل نظام هذه الروابط ، فإن جانب واحد من الثغرة يكون بدون أكسجين ، أما الجانب الآخر فيكون فيه الأكسجين مترابط برابطة تكافئية غير مشبعة ، أي تكون هناك فرصة لأكاسيد المعادن الثنائية مثل الكالسيوم CaO لدخول هذه الثغرة لتكمل الترابط وتعطي للزجاج بعض الصلابة . فتكون الصيغة Si-O-Si قد حلت محلها صيغة أخرى هي : Si-O-Ca-SiO [15].



الشكل 4.I: دخول أيونات الكالسيوم الثنائي Ca^{2+} في شبكة السيليكا [15].

أما إذا دخلت الشغرة أكاسيد قلوية مثل الصوديوم فإن أيون Na^+ مثلا يرتبط مع أيون الأكسجين غير المشبع في أحد الجوانب بينما NaO المتبقي يمثل الفراغ في زاوية ايون السيليكون وهنا يظهر السيليكون-أكسجين. [15]



الشكل 5.I : دخول أيون الصوديوم Na^+ في شبكة السيليكا [15]

3-2-5.I الأوكاسيد البينية (الوسطية) للزجاج :

وهي : Fe_2O_3 ، PbO ، TiO_2 ، ZnO ، MoO_3 ، Al_2O_3

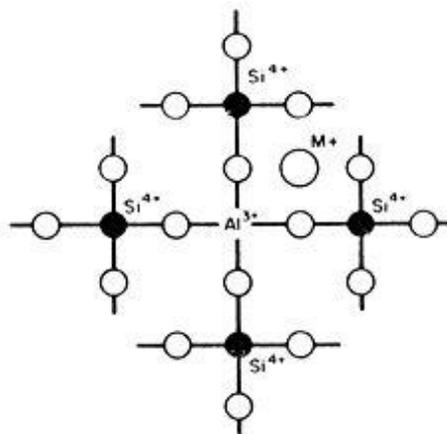
حيث تتصرف هذه الأوكاسيد إما كمشكلين للشبكة الزجاجية ، أو كمعدلات له ويعتمد هذا على تركيبة

الزجاج. [16]

مثالا على هذا النوع من الأوكاسيد نأخذ أكسيد الألمنيوم Al_2O_3 فهو من الأوكاسيد الوسطية المتعادلة ، أو مكون للزجاج مشروط فإن دخوله على الزجاج يكون بإحلال أيون Al^{3+} محل أيون Si^{4+} .

إن الطبيعة الكهربائية مهمة في حالة دخول أيون موجب قلوي كان أم ترابي حيث أنه يستقر مجاور للشبكة في موضع معين ، إذا وجد له مكان بين اثنين من AlO_4 الرباعي الأوجه بسبب قوة الرابطة بين أيون

Al^{3+} و أيون O^{2-} . [15]



الشكل 6.I: استقرار أيون Al^{3+} محل أيون Si^{4+} في الشبكة وموقع الأيون القاعدي M^+

6.I- أنواع الزجاج :

ينقسم الزجاج إلى نوعين :

1.6.I- الزجاج الطبيعي :

يتشكل الزجاج في الطبيعة عندما يتم تسخين الرمل أو الصخور التي غالبا ما تكون عبارة عن سيليكات ، عند درجات حرارة عالية (نتيجة للبراكين والنيازك) ثم تبريدها بسرعة ، نذكر منها :

✚ حجر السج الذي له تكوين قريب من الزجاج الصناعي ، ذو لون أسود، احمر ، رمادي ، بني به شوائب.

✚ زجاج البحر والذي يتواجد على الشواطئ المالحة يتشكل بسبب التفاعل الكيميائي والفيزيائي . [7]

2.6.I- الزجاج الصناعي :

المواد التي تشكل الزجاج كثيرة ومتنوعة من أهمها :

1.2.6.I- الزجاج الأكسيدي :

يعتبر زجاج الأكاسيد من الناحية التاريخية الأقدم والأكثر استغلالا صناعيا لزجاج السيليكات بشكل خاص حيث يشكل 95 % من حمولة الزجاج الصناعي ، وتعتبر السيليكات من الزجاج الأول بفضل خصائصها مثل مقاومتها للعوامل الكيميائية (باستثناء HF) ، ومقاومتها للصدمات الحرارية بسبب معامل التمدد المنخفض جدا (10^{-6}K^{-1}) ، تتمتع السيليكات أيضا بشفافية جيدة في الأشعة فوق البنفسجية ، لكن نطاق شفافيته في الأشعة تحت الحمراء محدود بطاقة عالية من الفونون (1120 سم⁻¹ لرابطة Si-O). يعطي بوريك أنهيدريد B₂O₃ أيضا زجاجا عند التبريد ويعتمد هيكله على وحدات مثلثة BO₃ ، ولكن بسبب مقاومته الضعيفة للماء فإنه يدخل في التراكيب الزجاجية مع عناصر أخرى . هذا هو الحال أيضا بالنسبة إلى أنهيدريد الفوسفوريك P₂O₅ ، والذي نظرا لطبيعته عالية الرطوبة فهو غالبا ما يرتبط بأكاسيد أخرى لتشكيل زجاج مستقر كيميائيا . [17]

2.2.6.I- زجاج الكالكوجين :

يتم تشكيل هذا الزجاج من العناصر التالية : (S ، Se ، Te) يمكن لها أن تشكل الزجاج بمفردها أو مع مجموعة أخرى من المجموعة الثامنة من الجدول الدوري وهي (Ge ، Si ، Sn) ، وعناصر المجموعة السابعة من الجدول الدوري (As ، Sb). فهي تشكل زجاج ثلاثي مثل : As₂S₃، As₂Se₃، GeS₂ . أو زجاج ثنائي مثل B₂S₃-Li₂S ، As₂S₃-Ag₂S ، Ag₂S₃-S₂B₂ الكالكوجين معتم في النطاق المرئي وشفافة في الأشعة تحت الحمراء (حتى 30 ميكرو- متر) ، لديها أيضا درجة حرارة تليين بين 100-300 درجة مئوية ، ومقاومة كيميائية منخفضة ونتيجة لذلك يتم استخدامها بشكل أساسي في مجال بصريات الأشعة تحت الحمراء مثل : العدسات ، أجهزة الاستشعار بالأشعة تحت الحمراء ، .. [18]

3.2.6.I- زجاج الهالوجين :

إنها عائلة كبيرة من الزجاج تتكون أساسا من عناصر الهالوجين مثل الكلور Cl ، البروميد Br ، اليوديد I ، أو الفلور F .

من بين التركيبات التي تتدخل في تشكيل زجاج الهالوجين مايلي : ZnCl₂ ، BiCl₃ ، CdCl₃ ويسمى الزجاج المكثور ، كذلك الزجاج المهلجن مثل : ZnBr₂ ، PbL₂ .

- إن هذا الزجاج يكون شفاف في الأشعة تحت الحمراء بينما يظل تطبيقها افتراضيا . [18]

4.2.6.I- زجاج الأكاسيد الثقيلة :

يدخل في تركيبة زجاج أكاسيد المعادن الثقيلة الأكاسيد التالية : PbO ، WO_3 ، Nb_2O_3 ، Sb_2O_3 ، GeO_2 ، TeO_2 .

فمنذ التسعينات ، أثار زجاج أكسيد المعادن الثقيلة اهتماما كبيرا بتطبيقات محددة ولكن في سياق أكاديمي بحث بسبب خصائصها الفيزيائية والحرارية والبصرية ، تمتاز بمعامل انكسار عالي وانتقال بصري يتراوح من الأشعة تحت الحمراء المرئية إلى متوسطة ، لها قابلية عالية للذوبان في الأيونات الترابية النادرة (ER^{+3}) ، وخصائصها البصرية غير خطية مما يجعلها مواد ذات أهمية للأجهزة البصرية ، في الواقع يتم استخدامها في تنفيذ الأدوات البصرية الدقيقة كالعصيات .. ، كما أنها تلعب دور مرشح (زجاج واقى من الأشعة فوق البنفسجية) . [19]

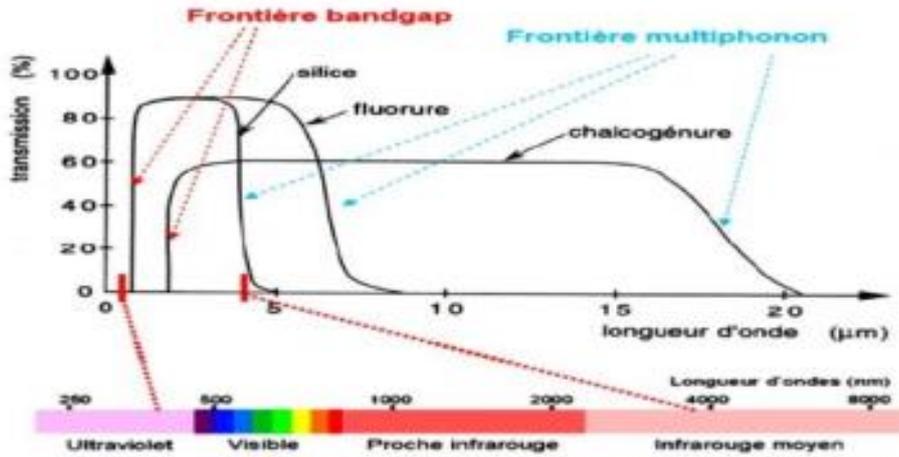
5.2.6.I- الزجاج المفلور :

كانت تجارب الإخوة بولين Poulin عام 1974 نقطة بداية لانتشار تركيبة جديدة للزجاج المفلور ، وهو زجاج ذو قاعدة معدنية ثقيلة ، من الأمثلة النموذجية لهذه الأنظمة الزجاجية :

(NaF 20%, AlF₃ 3%, LaF₃ 4%, BaF₂ 2%, ZrF₄ 53%) NALBZ

(AlF₃ 3%, LaF₃ 4%, BaF₂ 36%, ZrF₄ 57%) ALBZ

حيث يستخدم هذا الزجاج خاصة في مجال البصريات النشطة ، وهذا راجع بأن لديه طاقة فونونية منخفضة جدا ($mc\ 500^{-1}$) وهي مناسبة لطاقات انبعاث الأتربة النادرة . [20]



الشكل 7.I: النافذة الضوئية لعائلات الزجاج الثلاث : الأكاسيد - المفلورة - الكالكوجين . [20]

7.I- أكسيد الأنثيموان :

1.7.I- لمحة تاريخية عن الأنثيموان Sb_2O_3 :

الأنثيموان ذو اللون الرمادي تم اكتشافه من قبل الكيميائي فالنتين في سنة 1450 م ، يوجد في حالته الطبيعية على شكل خام الستيبين Sb_2O_3 وفي شكل أكسيد Sb_2O_3 . في العصور الوسطى تم تقييم الأنثيموان كعلاج

معجزة . تم وصف سلسلة من التقنيات لتحضير الأنتيموان ومركباته في كتاب (Currus triumphalis antimonii) (إنتصار الأنتيموان) ونشر حوالي عام 1470 بواسطة باسيل فالنتين نفسه. هذا العنصر غير المعروف نسبيا يستخدم بشكل أساسي في صناعة السبائك مع الرصاص والقصدير . [21]

تم اعتبار أكسيد الأنتيموان Sb_2O_3 مشكلا للزجاج من قبل العالم زاكاريان وذلك عام 1928 . [14]

إلى غاية 1932 كان تحضير زجاج الأنتيموان مستحيلا بدون إضافات من المشكلين الكلاسيكيين مثل SiO_2 و P_2O_5 و B_2O_3 . ففي عام 1939 ، كان كوردس أول من تمكن من الحصول على شظايا من زجاج الأنتيموان Sb_2O_3 ، باستخدام تسخين مفرط للإندماج بسرعة . من خلال إضافة نسب صغيرة من الأكاسيد القلوية ، حصل Hedden و Asklini على أنظمة ثلاثية $Sb_2O_3-Al_2O_3-R_2O$. [6]

في حدود 1951 قام كوستر وزملاؤه بإجراء دراسة على نظام $Sb_2O_3-Sb_2S_3$ ، واكتشفوا أن هذا النظام سهل الإنصهار وقربه من تشكيل زجاج أحمر صلب ، من هذا الاكتشاف تم تصنيع زجاج إرسال الأشعة تحت الحمراء بواسطة (king et al) عام 1958 مع النظام الثلاثي $Sb_2S_3-Sb_2O_3-K_2O$ ، وفي نفس العام تم تطوير تركيبة زجاجية مكونة من Sb_2O_3 كمنسق بواسطة نفس الفريق ، تم تحضير زجاج إرسال الأشعة تحت الحمراء IR عند درجة حرارة إنصهار 2500 درجة مئوية مع أكسيد الأنتيموان (80%) و أكسيد الألمنيوم (22%) ، والقلويات مثل Na_2CO_3 و KNO_3 ، يحتوي هذا الزجاج المتشكل من Sb_2O_3 أكبر من 78% من كتلته ، يصل الإرسال بالأشعة تحت الحمراء إلى أطوال موجية أكبر من 6.2 ميكرومتر [21].

في عام 1984 ، دوبا وزملاؤه اهتموا بشكل وثيق بالنظم الزجاجية المعتمدة على أكسيد الأنتيموان ، تم اثبات عدد كبير من التركيبات الزجاجية التي تعتمد على أكسيد الأنتيموان والهاليدات . جميع النتائج التي تحصل عليها (king at al) كانت موضوع براءة اختراع.

حصل أحمد وهولند على أنظمة $Sb_2O_3-PbCl_2-ZnCl_2$. يقدم السيد جليموت التركيبة التالية للزجاج : $Sb_2O_3-PbCl_2-MCl_2$ و $Sb_2O_3-PbCl_2-ZnCl_2$.

يتميز زجاج الأنتيموان بنافذة ضوئية واسعة في الأشعة تحت الحمراء تصل إلى $8\mu m$ ، ولها قرينة إنكسار أكبر من 2 ، وثبات حراري عالي ، يتميز أيضا هذا الزجاج بصلاية منخفضة (أقل من 300 كغ/مم²) مقارنة بتلك المصنوعة من السيليكا (700-500 كغ/مم²) . ودرجة حرارة تركيب هذا الزجاج حوالي 700 إلى 900 درجة مئوية ، فهي منخفضة مقارنة مع زجاج السيليكات (1700 درجة مئوية) [14]. مؤخرا قام البروفيسور م.ت.سلطاني بتقديم ودراسة زجاج قائم على أكسيد الأنتيموان ، مع إضافة أكاسيد قلوية أو أكاسيد أرضية قلوية وثالث أكسيد مثل : (PbO ، Mo_3O ، WO_3 ، CdO ، ZnO) [7].

2.7.I- تعريف أكسيد الأنتيموان Sb_2O_3 :

هو مركب كيميائي ، يكون على شكل مسحوق بلوري أبيض ناعم جدا عديم الرائحة ، عند عملية تسخينه يتحول لونه إلى الأصفر وعند تبريده يصبح لونه أبيض . [11]

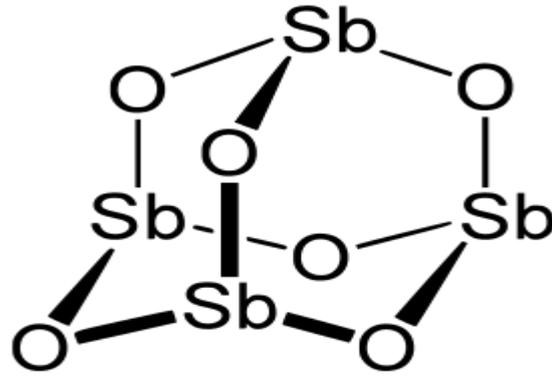


الشكل 8.I: مسحوق أكسيد الأنتيموان

3.7.I-بنية أكسيد الأنتيموان :

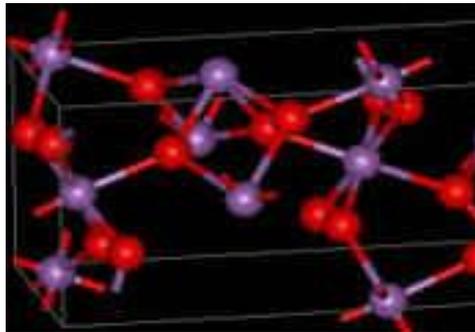
يتواجد أكسيد الأنتيموان في عدة أشكال وهي:

✚ أكسيد الأنتيموان الثلاثي Sb_2O_3 .



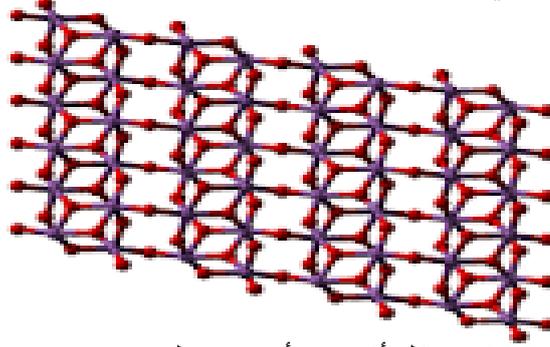
الشكل 9.I: بنية أكسيد الأنتيموان الثلاثي Sb_2O_3 [7] .

✚ أكسيد الأنتيموان الرباعي Sb_2O_4 :



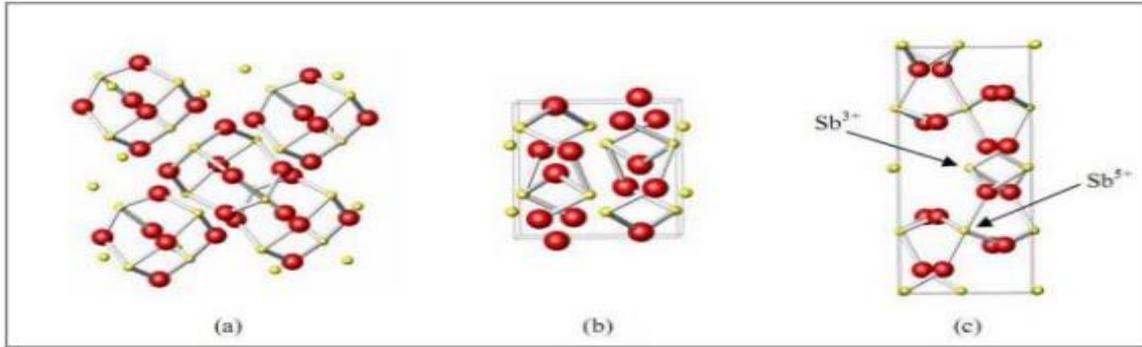
الشكل 10.I: هيكل أكسيد الأنتيموان الرباعي Sb_2O_4 [7] .

أكسيد الأنثيموان الخماسي Sb_2O_5 :



الشكل 11.I: هيكل أكسيد الأنثيموان الخماسي Sb_2O_5 [7].

أظهرت الدراسة البلورية أن أكسيد الأنثيموان يظهر إما في شكل مكعب أو معيني الشكل ، والتي تسمى على التوالي : Valentinite و Senarmotite ، في حين أن Sb_2O_4 يمكن أن يكون في شكل أحادي الميل أو في كثير من الأحيان معيني ، إن أكسيد الأنثيموان الرباعي هو خليط من مكونات الأيونات Sb^{3+} و Sb^{5+} في شبكته البلورية ، حيث يكون مستقرا حتى 1000 درجة مئوية ، يتبلور الصنف المكعب في شكل ثماني الوجوه كما هو الحال في الزرنيخ ، تشبه الشبكة تلك الموجودة في الألماس حيث تشغل مجموعات Sb_2O_6 المواقع المعتادة لذرات الكربون . يحتوي الصنف المعيني على بنية في سلاسل مكونة بالتناوب من ذرة من الأنثيموان وذرة أكسجين معا بواسطة ذرات الأكسجين الموجودة بين ذرتين من الأنثيموان. [10]

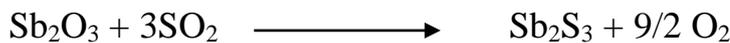


الشكل 12.I: البنية a.cermontite , b.valentinite , c.cervantite

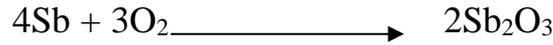
4.7.I- أكسدة الأنثيموان :

يتأكسد أكسيد الأنثيموان الثلاثي Sb_2O_3 جزئيا عن طريق التسخين بالهواء معطيا Sb_2O_4 المختلط الذي يمكن اعتباره مركب من أيونات Sb^{3+} و Sb^{5+} يتحلل أكسيد الأنثيموان الرباعي Sb_2O_4 فوق 900 درجة مئوية عن طريق إعطاء أكسيد الأنثيموان الثلاثي Sb_2O_3 الكثير من الأكسجين . هذا الأكسجين بمثابة محرض على الغاز لإزالة الفقاعات الغازية العالقة بمصهور الزجاج الموجودة وتذوب فيه. [20]

يتم تحضير مركب أكسيد الأنثيموان الثلاثي من تسخين كبريتيد الأنثيموان الثلاثي في وسط من أكسجين الهواء الجوي. [20]



كما يحضر من حرق الأنتيموان حسب المعادلة [20] :



5.7.I- الفائدة من استخدام زجاج أكسيد الأنتيموان Sb_2O_3 :

تكمن أهمية استخدام زجاج أكسيد الأنتيموان أساسا في :

- + درجة حرارة التشكل تتراوح ما بين 700-900 درجة مئوية فهي منخفضة بدرجة كافية مقارنة بزجاج السيليكا 1700 د.مئوية.
- + المتانة الكيميائية وعدم وجود تأثير السمية مقارنة ب: As_2O_3 و TeO_2
- + الجودة البصرية المثلى ، حيث أن زجاج Sb_2O_3 قابل للنقل حتى في 8 ميكرو متر في طيف الأشعة تحت الحمراء.
- + قرينة الإنكسار لديه أكبر من 2 مما يسهل عليه التطبيق في عديد المجالات .
- + استخداماته كمادة فاعلة في : الليزر و مكبر الصوت . [22]

6.7.I- الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد الأنتيموان:

1.6.7.I- الخصائص الفيزيائية :

يكون أكسيد الأنتيموان الثلاثي Sb_2O_3 على شكل مسحوق أبيض ناعم للغاية ، عديم الرائحة ، يحتوي المنتج التجاري على آثار من الزرنيخ على شكل شوائب (أقل من 1 % والتي يمكن تقليلها إلى أقل من 0.1% في بعض الصفات).

+ أكسيد الأنتيموان غير قابل للذوبان في المذيبات العضوية وقابل للذوبان بشكل طفيف في الماء

(0.014 غ/ل عند 30 درجة مئوية)، ويزوب أيضا في المحاليل الحمضية والأسس القوية .

من بين الخصائص الفيزيائية الرئيسية لأكسيد الأنتيموان ما يلي :

- + الكتلة المولية : 291.52 .
- + نقطة الإنصهار : 656 درجة مئوية (في حالة عدم وجود أكسجين) .
- + نقطة الغليان : 1425 درجة مئوية (تتسارع المادة جزئيا قبل أن تصل إلى درجة الحرارة هذه)
- [23]
- + الكثافة : 5.2 (معكب) ، 5.67 (معين) [7]
- + كثافة التبخر (الهواء =1) : 19.8 عند 1560 درجة مئوية . [24]

2.6.7.I- الخصائص الكيميائية :

يتغير الزجاج عندما يتلامس مع محلول مائي ، حيث يعتمد التغيير على تكوين الزجاج ومحلول التغيير ، هذه الآلية بطيئة في درجة حرارة المحيط .

أكسيد الأنتيموان الثلاثي متذبذب في المحاليل الحمضية يذوب مع إعطاء الأحماض المضادة للمضادات المتعددة المعقدة وفي المحاليل القاعدية التي تذوب بتكوين الأنتيموانات ، ومع ذلك يمكن إختزاله بسهولة

إلى الأنتيموان وثلاثي هيدريد الأنتيموان والذي يعتبر غاز شديد السمية (وهي ما تسمى بالخاصية الأمفوتيرية). [24]

8.I- الأتربة النادرة :

هي عناصر عرفت قديما بمعادن الترابيات النادرة مع أنه ليست نادرة إذ أن بعضها أكثر إنتشارا في الطبيعة من الرصاص وقد احتفظت بتسميتها هذه مع أنها تصنف اليوم باسم العناصر اللانثانية وهذه التسمية مشتقة من عنصر (اللانثانيوم) ، وتميزت قبل بداية القرن التاسع عشر بالندرة وارتفاع تكلفتها ، إذ لم تكن تجد اهتمام إلا قلة من بعض العلماء ، ثم تضافرت الجهود تدريجيا وازداد توجه الأنظار الى هذه الأتربة لغرض فصل بعضها عن البعض ، والكشف عن خواصها الفيزيائية والكيميائية من جهة أخرى . تتضمن السلسلة اللانثانية أربعة عشر عنصر ويرمز لها عموما ب (Ln) ولم تعرف بنيتها الإلكترونية معرفة جيدة وقد اعتمدت بنية اللانثانيوم الإلكترونية 6S5d أساسا لها . وهناك بعض أوجه الشبه في الخواص الكيميائية والفيزيائية بين عناصر الترابيات النادرة ويعود ذلك إلى وجود المحط الذري 4f بمداراته الفرعية السبعة التي تسع 14 إلكترون [25].

تمثل ما يطلق عليها بالمعادن النادرة أهمية محورية في بناء المستقبل كونها ركنا أصيلا في الصناعات الدقيقة التي يعول عليها العالم خلال السنوات القادمة، فما من صناعة استراتيجية حالية تصنف على أنها من الصناعات الحيوية في الاقتصاد إلا وفيها عنصر أو أكثر من هذه المعادن.

يعرف الإتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية المعادن النادرة والتي يختصر لها بالرمز (EER)، بأنها تلك المجموعة التي تتكون من 17 عنصرا كيميائيا في الجدول الدوري وهي : الإيتريوم (Y) ، سكانديوم (Sc) ، اللوتيتيوم (Lu) ، الإيتربيوم (Yb) ، الثوليوم (Tm) ، الإربيوم (Er) ، الهولميوم (Ho) ، الديسبروسيوم (Dy) ، التيربيوم (Tb) ، الغادولينيوم (Gd) ، اليوروبيوم (Eu) ، السماريوم (Sm) ، البروميثيوم (Pm) ، النيوديميوم (Nd) ، البراسيوديميوم (Pr) ، السيريوم (Ce) ، اللانثانم (La) [26]. كل العناصر الترابية النادرة لها الشكل الأيوني M^{3+} وبعضها لها الشكل M^{2+} ، M^{4+} ، وتكون الحالة ($2+$) ، ($4+$) أقل استقرارا من ($3+$) حيث تتواجد الحالة ($2+$ ، $4+$) في عناصر ترابية محددة. [7]

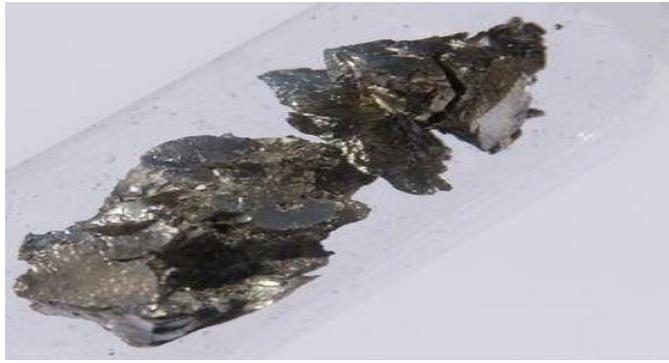
1A	2A	8										3A	4A	5A	6A	7A	0		
1	¹ H																	² He	
2	³ Li	⁴ Be																¹⁰ Ne	
3	¹¹ Na	¹² Mg	3B	4B	5B	6B	7B		1B	2B	¹³ Al	¹⁴ Si	¹⁵ P	¹⁶ S	¹⁷ Cl	¹⁸ Ar			
4	¹⁹ K	²⁰ Ca	²¹ Sc	²² Ti	²³ V	²⁴ Cr	²⁵ Mn	²⁶ Fe	²⁷ Co	²⁸ Ni	²⁹ Cu	³⁰ Zn	³¹ Ga	³² Ge	³³ As	³⁴ Se	³⁵ Br	³⁶ Kr	
5	³⁷ Rb	³⁸ Sr	³⁹ Y	⁴⁰ Zr	⁴¹ Nb	⁴² Mo	⁴³ Tc	⁴⁴ Ru	⁴⁵ Rh	⁴⁶ Pd	⁴⁷ Ag	⁴⁸ Cd	⁴⁹ In	⁵⁰ Sn	⁵¹ Sb	⁵² Te	⁵³ I	⁵⁴ Xe	
6	⁵⁵ Cs	⁵⁶ Ba	⁵⁷ La	⁷² Hf	⁷³ Ta	⁷⁴ W	⁷⁵ Re	⁷⁶ Os	⁷⁷ Ir	⁷⁸ Pt	⁷⁹ Au	⁸⁰ Hg	⁸¹ Tl	⁸² Pb	⁸³ Bi	⁸⁴ Po	⁸⁵ At	⁸⁶ Rn	
7	⁸⁷ Fr	⁸⁸ Ra	⁸⁹ Ac	¹⁰⁴ Rf	¹⁰⁵ Db	¹⁰⁶ Sg	¹⁰⁷ Bh	¹⁰⁸ Hs	¹⁰⁹ Mt	¹¹⁰ Ds	¹¹¹ Rg	¹¹² Uub	—	—	—	—	—	—	
			اللانثانيدات Lanthanides																
			الأكتينيدات Actinides																
			⁵⁸ Ce	⁵⁹ Pr	⁶⁰ Nd	⁶¹ Pm	⁶² Sm	⁶³ Eu	⁶⁴ Gd	⁶⁵ Tb	⁶⁶ Dy	⁶⁷ Ho	⁶⁸ Er	⁶⁹ Tm	⁷⁰ Yb	⁷¹ Lu			
			⁹⁰ Th	⁹¹ Pa	⁹² U	⁹³ Np	⁹⁴ Pu	⁹⁵ Am	⁹⁶ Cm	⁹⁷ Bk	⁹⁸ Cf	⁹⁹ Es	¹⁰⁰ Fm	¹⁰¹ Md	¹⁰² No	¹⁰³ Lr			

الشكل 13.I: موقع العناصر الترابية في الجدول الدوري [27].

1.8.I- البراسيوديميوم Pr^{3+} :

عنصر فلزي نادر ذو لون فضي ينتمي إلى سلسلة اللانثانيدات في الدول الدوري ، رمزه الكيميائي Pr و عدده الذري 59 ، وكتلته الذرية 140.9 ، وكثافته 6.64 غرام/سم³ ، ودرجة حرارة انصهاره 931 درجة مئوية ، ودرجة غليانه 3290 م⁰. تم إكتشاف البراسيوديميوم عام 1885 ، من قبل العالم الكيميائي الألماني كارل اوير فون ويلسباك الذي قام بفصله من النيوديميوم ففي السابق كان يعتقد بأن خليط كلا العنصرين هما لعنصر واحد كان يسمى ديديميوم . البراسيوديميوم معدن بارامغناطيسي

يتأكسد بسرعة عند تعرضه للهواء الرطب ، حيث يحتل المرتبة الثالثة والسبعون من حيث وجوده في القشرة الأرضية ، فهو يوجد في معدن السيراييت وفي المعادن الأرضية الأخرى النادرة. [28]



الشكل 14.I: عنصر البراسيوديميوم Pr .

2.8.I- خصائص البراسيوديميوم واستخداماته :

- ✚ يعتبر هذا العنصر من عناصر الأتربة النادرة .
- ✚ يعتبر من المعادن اللدنة.
- ✚ يمتاز بصلابته العالية التي تتشابه مع صلابة معدن الفضة .
- ✚ إلكتروناته الخارجية موزعة بانتظام في غلافه الأخير .
- ✚ له كهروسلبية عالية نوعا ما ، ويمتلك نظاما بلوريا سداسي الشكل .
- ✚ يمتاز بقدرته العالية على مقاومة التآكل عند تعرضه للهواء وهو قابل للتأكسد والإنصهار.
- ✚ يتم استخدامه بشكل رئيسي في تلوين التي يقوم بارتدائها العاملين في مجال لحام وتقطيع المعادن
- ✚ يدخل في صناعة العديد من السبائك كسبائك الحديد والألمنيوم إلى جانب سبائك المغنيسيوم .
- ✚ يتم استخدامه في أغلب الأحيان في صناعة وصيانة محركات الطائرات .
- ✚ يتم استخدامه في عمليات الإضاءة والإنارة خاصة إضاءة دور السينما لتوضيح مدى الرؤية .
- ✚ يتم استخدامه في مجال تصوير وإنتاج العديد من الأفلام .
- ✚ يدخل في صناعة الزجاج والعديد من النظارات الزجاجية .
- ✚ يتم استخدامه في عمليات صنع زجاج الفلوريد .
- ✚ يتم استخدامه لإنتاج السيراميك وتلوينه باللون الأصفر .
- ✚ يتم استخدام أيونات هذا العنصر كمنشطات موجودة في العديد من أنواع الفسفور. [29]

3.8.I- مركبات البراسيوديميوم :

تشمل مركبات البراسيوديميوم على :

فلوريدات: PrF_2 , PrF_3 , PrF_4

وهناك مركبات أخرى مثل : كلوريدات ، بروميدات ، ايوديدات ، أكسيدات ، كبريتيدات ،

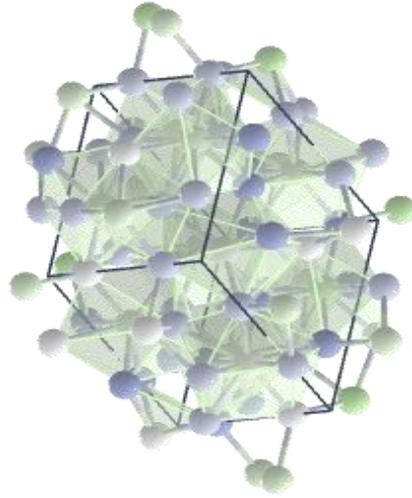
سليبيدات ، تليوريد [30].

4.8.I- ثلاثي فلوريد البراسيوديميوم PrF_3 :

هو مادة صلبة بلورية خضراء وقابلة للذوبان بشكل طفيف في الماء ، فلوريد البراسيوديميوم هو المادة الخام الرئيسية لصنع معدن البراسيوديميوم ، ويستخدم أيضا في الزجاج الملون عند مزجه مع بعض المواد الأخرى ، ينتج البراسيوديميوم لونا أصفر شديد النقاء في الزجاج ، يوجد البراسيوديميوم في خليط الأتربة النادرة الذي يشكل الفلوريد جوهر أضواء قوس الكربون التي تستخدم في صناعة الصور المتحركة وأضواء جهاز العرض . يسمح تنشيط البراسيوديميوم بزجاج الفلوريد باستخدامه كمضخم ضوئي ، كما يمكن استخدامه في صنع السبائك المغناطيسية [30] .



الشكل 15.I: مسحوق ثلاثي فلوريد البراسيوديميوم



الشكل 16.I: البنية البلورية لثلاثي فلوريد البراسيوديميوم

5.8.I- الخصائص البصرية لأيونات الأتربة النادرة :

تمت دراسة الخواص البصرية لأيونات اللانثانيد ثلاثية التكافؤ ، من وجهة النظر التجريبية ومن وجهة النظر النظرية من الأربعينيات إلى الخمسينيات من القرن الماضي ، حيث جعلت العديد من الأعمال أو سلسلة من المحاضرات من الممكن شرح التكوينات الإلكترونية لأيونات (Ln) بالتفصيل وكيفية معالجتها نظريا في مجال بلوري، التكوين الإلكتروني للأتربة النادرة على الشكل التالي :



حيث N هو عدد الإلكترونات في الطبقة f4 ويتراوح بين 1 و 14 اعتمادا على الأتربة النادرة . غالبا ما توجد أيونات Tr في المواد الصلبة في شكل ثلاثي التكافؤ من التكوين [eX] ، فمثلا التكوين الإلكتروني لأيون البراسيوديميوم كما يلي : $^2f4[eX]:^3rP$

- تتمتع عناصر الأتربة النادرة بخصائص فيزيائية وكيميائية متشابهة جدا ، حيث أنها تشكل جميعا أيونات تكافؤ ثابتة +3 ذات أحجام متماثلة . إن أطيف الإنبعاث والإمتصاص للأتربة النادرة المضمنة في مصفوفة تحافظ على الخصائص الرئيسية للأتربة النادرة الحرة وتتأثر قليلا بالبيئة . [19]

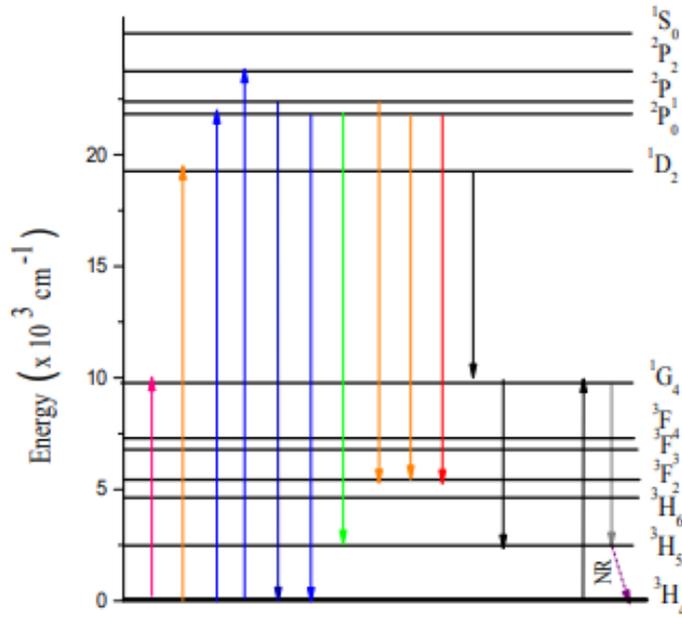
كذلك تتميز الأتربة النادرة بمجموعة من الخصائص البصرية التي تجعل أيوناتها مناسبة لتطبيقات أجهزة الإنارة ومن بينها :

- ✚ تنبعث منها خطوط ضيقة أحادية اللون تقريبا ولها عمر طويل .
- ✚ توفر الحالات الإلكترونية للنمط الأساسي 4f بنية معقدة لمستوى الطاقة الضوئية ، لذلك هناك العديد من أنماط الليزر الممكنة من ثلاثة وأربعة مستويات .
- ✚ هناك العديد من حالات الإثارة المناسبة للضخ البصري ، وتخفض هذه الحالات المثارة بطريقة غير إشعاعية إلى حالات غير مستقرة ذات كفاءة كمومية إشعاعية عالية . [20]

5.8.I- : تطبيقات البراسيوديميوم Pr^{3+} في مجال الليزر:

البراسيوديميوم يحتوي على إلكترونين نشطين بصريا ، حيث يعتبر أيونا مهما بسبب طيف انبعائه الغني الذي يتراوح من الأشعة فوق البنفسجية إلى الأشعة تحت الحمراء ، حيث لوحظت انتقالات الليزر في النطاق المرئي والأشعة تحت الحمراء في ($3F^3 4G^1 2D^1 jP^3$) ، في العديد من الأجهزة البصرية مثل التحويل إلى اللون الأزرق ($4H^3 \rightarrow 0P^3$) ، تكون أشعة الليزر شبه الموصلة التي تنبعث منها نظارات ضوئية مرئية ($4H^3 \rightarrow 2D^1$) أو نظارات ضوئية قريبة من الأشعة تحت الحمراء ($5H^3 \rightarrow 4G^1$) ، مطعمة بالبراسيوديميوم الفعال ، عندما تكون أيونات Pr^{3+} التي تم ضخها في ($2, 1, 0$) jP^3 ، وانبعاثات الليزر المتعددة المجمعمة بإحكام في المناطق الطيفية باللون الأحمر والبرتقالي والأخضر والأزرق قد تم توضيحها عندما يعمل $0P^3$ ، متعدد الأوجه مثل ليزر المستوى العلوي. يتم تحقيق ليزر الألياف الزرقاء عن طريق بتنشيط من الألياف الزجاجية المغلورة بالبراسيوديميوم أو الثوليوم ، حيث تنتج هاتان المادتان إنتاج أجهزة تنبعث في 492 ، 480 و 455 نانومتر . يتمتع أيون البراسيوديميوم بميزة قوة الليزر بلونه الأحمر والأخضر والأزرق ، وهو مثير للاهتمام بشكل خاص بسبب قربه من الأشعة تحت الحمراء . [19]

يمثل الشكل التالي المستويات الطاقوية لأيون البراسيوديميوم Pr^{3+} :



الشكل 17.I : مخطط يمثل مستويات الطاقة لأيون البراسيوديميوم Pr^{3+} [19]

9.I- الزجاج المطعم بالأتربة النادرة :

جذب الزجاج المطعم بأيونات الأتربة النادرة الكثير من الاهتمام على مدار العقود القليلة الماضية بسبب تطبيقاته المحتملة في مجال العلوم والتكنولوجيا مثل الألياف الضوئية ، وأجهزة الكشف وأجهزة الإستشعار ، ومكثفات الطاقة الشمسية ، وشاشات العرض ، وأجهزة الليزر ، والصمامات الثنائية الباعثة للضوء ، حيث يعتبر الزجاج القائم على الأنتميموان مواد مضيئة مهمة لتطوير الأجهزة البصرية المطعمة بالأتربة النادرة ، ويقال إنها واحدة من أفضل صناعات الزجاج وذلك نظرا لخصائصها المميزة الفائقة، مثل طاقة الفونون القريبة من 600 سم⁻¹ ، وهي أقل بكثير مقارنة بالزجاج الذي يحتوي على عناصر أخف مثل السيليكون أو البورون أو الفوسفور وعدم خطية بصرية كبيرة مرتبطة بمعامل إنكسار عالي ، وخصائص ميكانيكية جيدة ومتانة كيميائية أفضل من تلك الخاصة بزجاج الفلوريد أو التيلوريت ، يمكن أن يؤدي وجود

أكسيد الليثيوم في الزجاج إلى تعزيز الاستقرار الكيميائي وتعديل الخصائص الفيزيائية وكذا الكيميائية ، كما توفر إضافة أكسيد التنغستن WO_3 كمعدل للشبكة أو أكسيد وسيط ، إلى جانب ذلك نذكر زجاج التيلوريت المطعم بعناصر الأتربة النادرة حيث يتمتع بخصائص بصرية وكذا تعزيز الاستقرار الكيميائي ومقاومته لإزالة التزجيج ، ومن المعروف أيضا أن أيونات التنغستن (W) المعترف بها قادرة على التأثير على الخصائص البصرية لأيونات الأتربة النادرة في الزجاج ، وذلك للسبب الرئيسي في أن هذه الأيونات يمكن أن تتواجد في حالات تكافؤ مختلفة مثل W^{4+} , W^{5+} , W^{6+} على التوالي.

من بين جميع أيونات الأتربة النادرة ، جذبت المواد غير المتبلورة المطعمة بـ Pr^{3+} ، العديد من الباحثين بسبب تطبيقاتهم في مجال الليزر فوق البنفسجي والمصباح الفوسفوري.[31]

قائمة المصادر والمراجع :

- [1] G.BONTEMPS « Guide DU Verrier » Traité Historique et Pratique De La Fabrication Des Verres, Cristaux, Vitraux. PARIS 1862/1867.
- [2] زينهم محمد " تكنولوجيا فن الزجاج " 1995.
<https://isaa.aaciaegypt.com/xmlui/handle/123456789/1054>
- [3] Miriam Chligui « Etude des propriétés optiques et mécanique des verres binaires silicatés d'alcalins lourds » Mémoire de Doctorat Université D'orléans 9/11/2010.
- [4] غوقالي مبروك " نمذجة ومحاكاة ظاهرة التبادل الأيوني في الزجاج السيليكاتي القلوي " مذكرة ماجيستر جامعة قاصدي مرباح -ورقلة- 2005.
- [5] G. BONTEMPS « Guide Du Verrier » " Traité Historique et pratique De la fabrication des verres, cristaux, vitraux » PARIS 1862/1867.
- [6] Rouag Chafia « Etude les propriétés optiques des verres Sb2O3-Na2O-WO3 dopé par Er³⁺ » Mémoire de Master Université de Biskra 2020/2021.
- [7] عزيزي صفاء،عبدو خديجة (دراسة وتحضير زجاج الأنتيموان المطعم بالأتربة النادرة لتوليد الليزر في المجال المرئي) مذكرة ماستر جامعة محمد خيضر بسكرة 2022/2021.
- [8] أ.د شهاب أحمد زيدان الجبوري " علم السيراميك والزجاج " قسم العلوم التطبيقية ، الجامعة التكنولوجية.
- [9] بن علي سلمان (نمذجة ومحاكاة ظاهرة التبادل الأيوني في الزجاج) " حالة التبادل الأيوني $aN^{+}gA^{+}$ في الزجاج السيليكاتي " مذكرة ماستر جامعة قاصدي مرباح -ورقلة- 2016/2015.
- [10] Belazizia Boutheina «Synthèse et caractérisation des verres à base D'oxyde d'antimoine » Université L'arbi benmhidi Oum Bouaghi 2020/2021.

- [11] خشعي جهاد، عماري مليكة (دراسة الخصائص الفيزيائية والضوئية للنظام الزجاجي (Sb2O3-10Li2O-WO3)، مذكرة ماستر جامعة محمد خيضر بسكرة 2020/2019.
- [12] عرباوي محمد الصالح (نمذجة التبادل الأيوني في الزجاج)، مذكرة ماستر جامعة قاصدي مرباح-ورقلة- 2016/2015.
- [13] Guezzoun Hanane « Etude physico-chimique et spectroscopique de L'ion De cobalt dans les verres Sb2O3-Li2O-WO3 » Mémoire de MAGISTER Université de Kasdi Merbah-Ouargla- 20/09/2012.
- [14] Fertas walid « Etude Structurale des verres quaternaire à base de Sb2O3 » Mémoire de Master Université Med Khider Biskra 2012/2013.
- [15] أ.د أحمد هاشم الهنداوي "بنية الزجاج " erutcurtS ssaLG " جامعة بغداد.
- [16] Merbah Asma « Les propriétés physique et mécaniques des verres à Base d'antimoine du système ternaires Sb2O3-Li2O-PbO » Mémoir De Master université Med khider –Biskra- 2021/2022.
- [17] Mourad Baazouzi « Elaboration et caractérisation des verres d'oxydes à indice de réfraction complexe pour application dans l'optique non linéaire » Thèse de DOCTORAT université Med khider-Biskra 2014.
- [18] Kharchi imane , Hafayed Basma « Synthèse et caractérisation physico-Chimique d'un verre d'oxyde d'antimoine », Mémoire de Master Université de Mohamed khider –Biskra- 2019/2020.
- [19] Mihi Sana « Etude et fabrication de nouveaux amplificateurs optiques Opérant dans le proche infrarouge basé sur les verres Sb2O3 » Thèse de DOCTORAT Université Med khider Biskra 2018/2019.
- [20] ماصري نسرين ، يحي الشريف خلود " تأثير مركبات الزجاج الثنائي القائم على 3O2bS و O2aN على لون الليزر المشكل والمطعم بالأتربة النادرة " مذكرة ماستر جامعة محمد خيضر –بسكرة- 2021/2020.

- [21] Nouadji Malika « Effet des oxydes alcalino-terreux et les métaux de Transitions sur les propriétés physiques des verres d'oxydes basés Sur Sb₂O₃ » Thèse De DOCTORAT Université Mohamed khider -Biskra- 2012.
- [22] Bouaiche imane , Farhat Wided « Génération de lumière laser dans les Verres Sb₂O₃ » Mémoire de Master Université Mohamed khider Biskra 2019/2020.
- [23] Houhou Salima « Caractérisation spectroscopique et chimico-physique Des ions de nickel dans les verres de composition Sb₂O₃-K₂O-MoO₃ » Thèse de DOCTORAT Université Mohamed khider Biskra 2021.
- [24] Bouallala Halima , Boumezrag Henen « Etude de la dégradation du phénol Par L'utilisation de l'oxyde d'antimoine de formule Sb₂O₃ » Mémoire De Master Université d'adrar 2016/2017.
- [25] بوخشبة هالة ، بن نجمة فوزية " دراسة البنية الإلكترونية للبوروكربورات المعادن الإنتقالية ثنائية الأبعاد " مذكرة ماستر جامعة قاصدي مرباح –ورقلة- 2022/2021.
- [26] عنان عماد " المعادن الترابية النادرة....استعمار من نوع جديد " مجلة الاقتصاد ، تاريخ النشر: 21 ديسمبر 2022.
- [27] بوزيان إيمان ، بوزيان عائشة " الدراسة الطيفية لزجاج هالوجيني-فوسفاتي ثنائي التطعيم " مذكرة ماستر أكاديمي جامعة قاصدي مرباح –ورقلة- 2017/2016.
- [28] أ. أكرم أمير العلي " الكيمياء التحليلية.. عناصر الجدول الدوري " 2021.
- [29] الموسوعة التقنية " عنصر البراسيوديميوم " 12 أكتوبر 2021.
- [30] [https://www.samaterials.com/incoloy-800-\(uns-n08800\)/1335-praseodymium-iii-fluoride-prf3.html](https://www.samaterials.com/incoloy-800-(uns-n08800)/1335-praseodymium-iii-fluoride-prf3.html)

- [31] Mouhamed toufik soltani and Mihi Sana « Optical Absorption and Judd-Ofelt Of Pr³⁺Doped Antimony Based Glasses » Courrier du savoirN026 Mars 2018 ,pp457-464.

الفصل الثاني :

الطرق التجريبية

لتحضير و دراسة

الزجاج

تطرقنا في الفصل السابق إلى ماهية الزجاج ، الأكاسيد المشكلة له ، و خصنا هذا الفصل لشرح الطرق التجريبية و الخطوات المتبعة لإنجاز العمل التطبيقي الخاص بهذه المذكرة ، سيتم التطرق كذلك لطرق التوصيف المستعملة في دراسة خصائص العينات الزجاجية .

1.II. العمل التطبيقي :

1.1.II. المواد الكيميائية المستخدمة :

التركيب الكيميائي للعينات المصنعة و المدروسة موضح في الجدول أسفله :

المركب	الصيغة الكيميائية	التركيز	الكتلة المولية (g/mol)	درجة النقاوة (%)	درجة الانصهار (°c)
اكسيد الانتيموان	Sb ₂ O ₃	59,75	291.4	99.6	656
اكسيد الصوديوم	Na ₂ O	10	61.979	--	1132
اكسيد التنغستن	WO ₃	30	231.85	--	1473
فلوريد البراسيوديميوم	PrF ₃	0.25	197.9	99.9	1395

الجدول II2.: خصائص عناصر التركيب الكيميائي للعينات

2.1.II. اختيار البوتقة :

يعتمد اختيار البوتقة أساسا على العناصر المختارة في تصنيع الزجاج ، فمن بين الشروط اللازم أخذها بعين الاعتبار عند اختيار البوتقة هي : طبيعة المركبات المستخدمة ، درجة انصهارها ، و كذلك تفاعل عناصر التركيب الكيميائي للعينات مع البوتقة في حد ذاتها ، أي يجب أن تمتلك مقاومة كيميائية جيدة.

يتم تحضير عينات زجاج أكسيد الأنثيموان في عدة أنواع من البوتقات من بينها : [1,2]

بوتقة السيليكا : يمكن لها أن تتحمل درجة انصهار تصل إلى 1200 درجة مئوية ، و هي أقصى درجة حرارة تصل إليها شعلة فوهة البنزين ، يتم استخدامها لنسب أكاسيد قلووية أكبر من 40% (مول) في تكوين الزجاج.

بوتقة بريكس (أنابيب الصودا والجير): درجة حرارة الإنصهار لهذه البوتقة هي بالتقريب 800 درجة مئوية ، يتم استخدامها لنسب من أكاسيد قلووية أقل من 40% (مول) في تكوين الزجاج.

بوتقة الكوارتز: درجة ذوبانها 1670 درجة مئوية ، و تستعمل لأكثر من مرة .

3.1.II. تحضير العينات الزجاجية :

يتم وزن عناصر التركيب الكيميائي التي ينطلق منها تصنيع العينات الزجاجية باستعمال جهاز الميزان من النوع **KERNABS 220-4N** الموضح في الشكل 1.II .
 يتم خلط جميع العناصر للحصول على خليط متجانس وزنه 3.99g ثم وضعه في بوتقة من ، البورو-سيليك ، لتبدأ مرحلة الانصهار و التبريد للمزيج .



الشكل II3 : جهاز الميزان KERNABS 220-4N

4.1.II. عملية الإنصهار :

يتم تسخين البوتقة على درجة حرارة تتراوح بين 750 الى 900 درجة مئوية بواسطة موقد لهب البنزين الموضح في الشكل 2.II لمدة تتراوح بين 5 الى 10 دقائق مع الاستمرار في تحريك الخليط . يتم التوقف عن التحريك عند التأكد من تجانس الخليط و ذوبان جميع عناصر الخليط و ذلك يحدث عند توقف ظهور الغازات المنبعثة .



الشكل II4 : موقد لهب البنزين

5.1.II. عملية التبريد :

تشكل الزجاج يعتمد أساسا على سرعة التبريد المختارة ، و يتم الحصول على العينات عن طريق عمليتين :

✚ سكب الخليط المنصهر في صفيحة نحاسية ،(في درجة حرارة الغرفة) في بعض الأحيان يتم الضغط عليها بطريقة لزيادة معدل التبريد ، الزجاج الذي يتم الحصول عليه على شكل حبات بسمك 1 إلى 3 مم .



الشكل 3.II : الصفائح النحاسية المستعملة في سكب الزجاج

✚ نسكب السائل المنصهر في قالب على صفيحة نحاسية مسخنة في درجة حرارة قريبة من درجة حرارة التحول الزجاجي ثم يتم وضعها في الفرن في نفس درجة حرارة الصفيحة حتى تكون درجة حرارة هذه الأخيرة و الفرن بالتقريب $T_g - 20$ أي درجة حرارة تساوي 260 درجة مئوية لمدة 6 ساعات والتي تسمى بعملية المعالجة الحرارية.الفرن الكهربائي المستعمل من النوع ISOLAB و يشتغل حتى 1100°C الشكل 4.II



الشكل 4.II : صورة للفرن الكهربائي ISOLAB

6.1.II. عملية الصقل :

من أجل مختلف قياسات خصائص الزجاج يجب تطبيق عملية الصقل لتلميس و تلميع أسطح العينات ، حيث يتم تلميعها بواسطة أوراق كشط مختلفة الأحجام (400-1200) ، و ذلك عن طريق وضع العينات في جهاز به قرص دوار مركب عليه ورق الكشط كما هو موضح في الشكل 5.II مع السكب التدريجي للماء .



الشكل 5.II: آلة الصقل المستخدمة Pressi-Minitex 233 مع الأوراق الكاشطة المستعملة

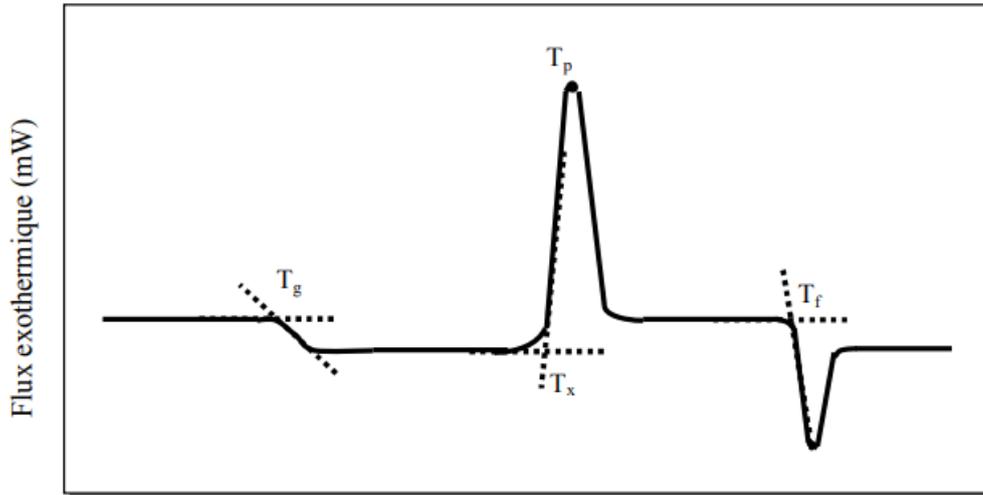
2.II. طرق التوصيف المستخدمة :

1.2.II. الخصائص الحرارية :

1.1.2.II. التحليل الحراري للمسعر التفاضلي الماسح (DSC) :

يسمح جهاز التحليل للمسعر التفاضلي الماسح بتحديد درجات الحرارة المميزة للزجاج T_g , T_x

T_p , T_f ، كما هي موضحة في الصورة 6.II : [3]



:

Température (°C)

الشكل 6.II: منحنى جهاز المسعر التفاضلي الماسح للزجاج

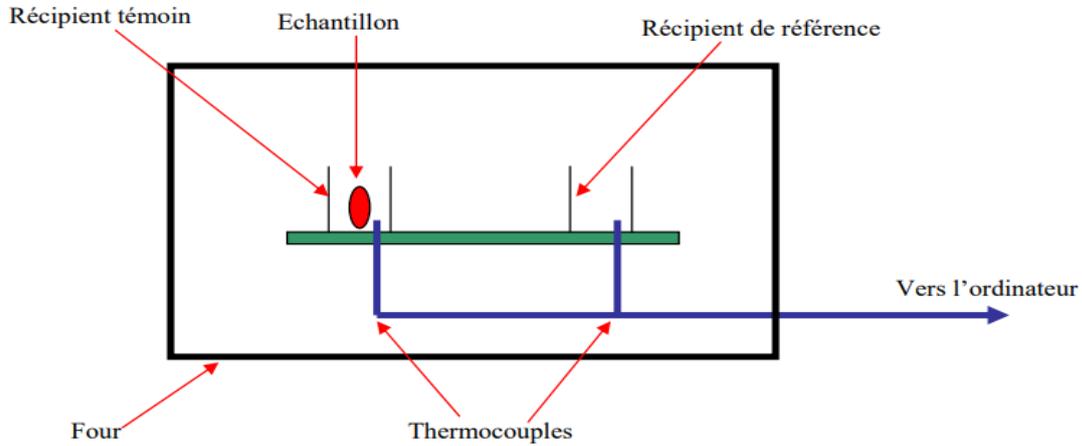
بحيث : T_g تمثل درجة الحرارة الانتقالية للزجاج.

T_f تمثل درجة حرارة الانصهار.

T_p تمثل درجة حرارة التبلور.

T_x تمثل درجة حرارة بداية التبلور.

تحتوي خلية القياس للجهاز على حاويتين ، في واحدة من الحاوية (حاوية التحكم) نضع العينة الخاصة بنا. الآخر ، الذي نتركه فارغاً ، هو الحاوية المرجعية. الوعاءان موجودان في فرن يتم تسخينه عادة بمعدل معين. تحتوي كل حاوية على مزدوج حراري متصل بجهاز كمبيوتر. يأخذ الكمبيوتر الفرق بين درجة حرارة العينة ودرجة حرارة المرجع ، ويحولها إلى تدفق حراري ، كما هو موضح في الصورة التالية: [4]



الشكل 7.II: خلتي جهاز المسعر التفاضل الماسح

الجهاز المستخدم من نوع LABSYS evo يعمل هذا الجهاز من درجة حرارة الغرفة إلى 1600 درجة مئوية وبدقة قياس $\pm 1^\circ C$ مع استعمال 10 درجات لكل دقيقة، الموجود في مخبر LPPNM بجامعة بسكرة حيث يتميز هذا الجهاز بحساسية وقدرة تحليل عالية [5]



الشكل 8.II: جهاز المسعر التفاضلي الماسح DSC

2.2.II. الخصائص الضوئية :

1.2.2.II. التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية (UV-visible):

يتكون مطياف الامتصاص البصري من قياس طيف الامتصاص لعينة في المجال البصري ، أي في المجال المرئي (بين 400 و 800 نانومتر) ، هي تقنية تحليلية تسمح بتحديد الخصائص البصرية (النافذية والانعكاس والامتصاصية) للمواد.

عندما تتعرض العينة الزجاجية لإشعاع UV-VIS ، فقد تتسبب الطاقة المقابلة في حدوث انتقالات إلكترونية بين مستويات الطاقة المختلفة ، وبالتالي فإن حد الامتصاص يتوافق مع العتبة التي يمتص منها كل الإشعاع ، وتتوافق طاقة أصغر طول موجي ينقله الزجاج مع فجوة الطاقة بين نطاق التوصيل ونطاق التكافؤ في المصفوفة الزجاجية. [6]

الجهاز المستعمل في توصيف العينة المنجزة في هذا العمل التطبيقي هو Perkin Elmer Lambda35UV/VIS مضاعف الحزمة والمجهز من شركة Elmer Perkin و الموجود في مختبر "LPPNM" بجامعة بسكرة وذلك ضمن درجة حرارة الغرفة كما هو موضح في الشكل (9.II) :

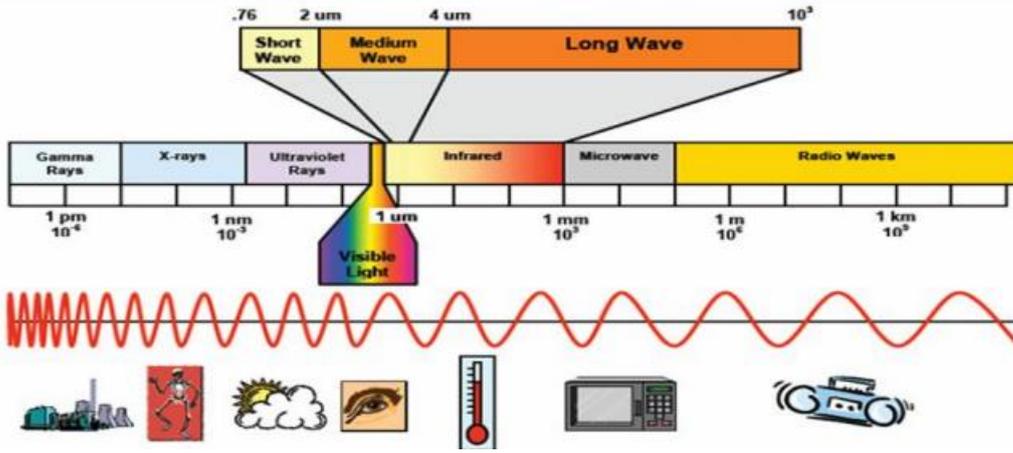


الشكل 9.II : Perkin Elmer Lambda 35 UV/Vis

3.2.II. الخصائص البنيوية :

1.3.2.II. مطيافية الأشعة تحت الحمراء :

الأشعة تحت الحمراء (IR) هي إشعاع ذو طبيعة كهرومغناطيسية ، يقابل جزء من الطيف بين 0.78 إلى 1000 ميكرومتر. عادةً ما تنقسم النافذة الطيفية للأشعة تحت الحمراء إلى 3 أجزاء: تحت الحمراء القريبة ، والمتوسطة ، و البعيدة ، و يعرض الشكل 10.II الجزء من الطيف الكهرومغناطيسي المقابل للأشعة تحت الحمراء :



الشكل 10.11 : مجالات الأشعة تحت الحمراء

يسمح فحص هذا النطاق الواسع من الأطوال الموجية بالوصول إلى العديد من الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمواد المعرضة للإشعاع . في الواقع ، بعد معرفة شدة الإشعاع الوارد ، من الممكن قياس شدة الإشعاع النافذ أو المنتشر أو المنعكس. أحد تطبيقات قياس الطيف هو تحليل الكيمياء البلورية للمواد ، يتضمن فهم نطاقات الامتصاص المنسوبة إلى الخصائص الفيزيائية والكيميائية المختلفة للمادة. [7]

يعتمد المبدأ الأساسي للقياس الطيفي على قياس التفاعل بين الإشعاع الكهرومغناطيسي والمادة عند ترددات مختلفة ، بحيث تمتلك المجموعات الجزيئية أو المشابك المكونة للزجاج عددًا من أنماط الاهتزاز المميزة التي تحددها كتل الذرات المكونة والقوى بين الذرات وهندسة الترتيبات ، أي الهيكل. تعدل الاهتزازات العزم الكهربائي ثنائي القطب ، وبالتالي عندما يتم تشعيع المادة بواسطة الأشعة تحت الحمراء ، يمكنه امتصاص هذا الإشعاع جزئيًا وانتقائيًا وبالتالي ينتقل من حالة الطاقة E_1 إلى حالة الطاقة الأعلى E_2 . [7,8]

الجهاز المستعمل هو جهاز من نوع "Perkin Elmer FT-IR spectrometre" والموجود في جامعة بسكرة في مخبر LPPNM في المجال الموجي $(400-8000\text{cm}^{-1})$ والمجهز من قبل شركة Perkin Elmer ويمكن لهذا الجهاز تحليل العينات في أي حالة كانت سواء صلبة أو سائلة أو غازية حيث بالاعتماد على هذا الجهاز تم استخراج طيف الامتصاص للعينة الزجاجية المحضرة [9]



الشكل 11.11 : جهاز مطياف الأشعة تحت الحمراء Perkin Elmer FT-IR spectrometre

II.2.3.2-مطياف الطيف الضوئي Spectrofluorometer :

هو نوع من التحليل الطيفي الكهرومغناطيسي يبنى عمله على قانون كيرتشفوف الثالث للأطياف يستخدم لقياس وتسجيل تآلق العينات. يستطيع مراقبة تباين الإشارة مع الوقت أو درجة الحرارة أو التركيز أو الاستقطاب أو غير ذلك من المتغيرات كما يستطيع التعرف على التفاعلات الحادثة من الامتصاص والانبعاث. في هذا المطياف يتم استخدام حزمة من الضوء تمر هذه الحزمة على العينة فيحدث امتصاص absorption لهذا الطيف مما يترتب عليه حدوث إثارة للإلكترونات excitation في جزيئات المركب نتيجة الطاقة الممتصة ثم تعود هذه الإلكترونات إلى الحالة المستقرة مرة أخرى وذلك عن طريق إعادة بث أو انبعاث الطاقة الممتصة مرة أخرى في صورة وميض fluorescence ولكن الطاقة المنبعثة تكون أقل من الطاقة الممتصة وكذلك يكون طول موجة الطيف المنبعث أكبر من طول موجة الطيف الممتص و بالتجربة يمكن قياس الترددات المختلفة للضوء المنبعث من العينة وذلك بتثبيت طول موجة شعاع المسبب لعملية الإثارة light excitation و يطلق على هذه العملية تسجيل طيف الانبعاث emission أما قياس طيف الإثارة excitation فإنه يتم عن طريق تسجيل عدد من أطيف الانبعاث عند أطوال موجية مختلفة من طيف الإثارة. ومن خلال جهاز قياس الطيف الضوئي يمكن أيضا قياس مدى الحياة وعلاوة على ذلك يمكن لبرنامج FelixGX حساب الطيف المصحح ليحسب كثافة الإثارة غير الثابتة وكفاءة المكشاف. المكونات الأساسية لمقياس الطيف الضوئي هي: مصدر للطاقة الضوئية، موحد لون الإثارة، موحد لون الانبعاث، خلية العينة والكشاف والمسح [5]

طيف الانبعاث :

تعطي العناصر عندما تمتص كمية كبيرة كافية من الطاقة طيفا يسمى طيف الانبعاث، فلو سخن عنصرا إما باللهب أو بواسطة قرص كهربائي فإن الطاقة التي يمتصها هذا العنصر تؤدي إلى تهيج ذراته، بمعنى أن هذه الطاقة التي سلطت على ذرات العناصر أدت إلى اختلاف موضع الإلكترونات في تلك الذرات، أي هو انتقال من سوية منخفضة إلى سوية أعلى منها ويتشخص طيف الاصدار

لمجموعة ذرية بمعرفة شدة وتواتر كل خط طيفي أو تواتر وشدات القطاعات للمجموعة وكذلك نجد أن شدة طيف الإصدار يتعلق بإسكانات السويات المرتفعة [11,10] وهناك نوعين من طيف الإصدار و الإنبعث هما: الطيف المستمر والغير المستمر "المتقطع" **طيف الإثارة :**

في حالة وجود عينات سميكة بشكل كبير لقياسات الامتصاص أيضا استخدام التحليل الطيفي للإثارة، عند دراسة عينات زجاجية على سبيل المثال، فإن هذه التقنية تمكننا من تمييز بين مستويات الطاقة أيون العناصر النادرة المستخدمة في دراستنا، و إلقاء الضوء على نقل الطاقة بين هذه المستويات. و من خلال نتائج التحليل الطيفي للإثارة يمكن تحديد الأطوال الموجية الأكثر ملائمة لإثارة المادة [13]. تم إجراء أطياف الإثارة في المدى الطيفي بين 330-600nm باستخدام مصباح Xe(450 واط، مع طيف انبعث مستمر) يمر الاشعاع الحادث من خلال مزدوج أحادي اللون من نوع 180jobin-Yvon Gemini مما يجعل من الممكن اختلاف طول الموجة للإثارة. يتم إيداع العينات على حامل عينة مصنوعة من النحاس أو الألمنيوم. يرسل الإشارة إلى الذي يحول الإشعاع الكهرومغناطيسي إلى تيار كهربائي [13,12]

يستخدم هذا الجهاز في قياس وتحليل طيف الانبعث والاثارة وقياس مدة العمر. وهو جهاز من نوع " Horiba Yvon,P4 Fluoromax " والمجهز من قبل شركة " HORIBA " الموجود بجامعة بسكرة في مخبر " LPPNM "، مجاله الموجي: الاثارة من (nm200-750) و الانبعث من (nm300-850) ومدة العمر (ms-10µs10) وهذه القياسات أجريت ضمن درجة حرارة الغرفة.



الشكل 12.II : جهاز قياس الطيف الضوئي spectrofluorometer

4.2.II- الخصائص الفيزيائية :

1.4.2.II- قياس الكثافة

تعبر الكثافة عن نسبة كتلة المادة على وحدة الحجم، يتم الحصول عليها بشكل غير مباشر عن طريق قياس الكتلة الحجمية . طريقة القياس الأكثر استخداما هي تقنية دافعة أرخميدس ،ينص مبدأ أرخميدس أن جسم مغمور في سائل يظهر خسارة متساوية في الكتلة بوزن السائل المزاح [9] . في طريقة دافعة أرخميدس:

يتم وزن عينة في الهواء m_{air} ، ثم يتم وزنها وهي مغمورة في المذيب (الماء المقطر m_{eau})، العينة المغمورة في المذيب تخضع لدفع ($m_{eau}-m_{air}$) متناسبة مع حجمها تعطى كثافة العينة بالعلاقة :

$$\rho = (m_{air} \times \rho_{eau}) / (m_{air} - m_{eau})$$

بحيث : m_{eau} كتلة العينة في المذيب (الماء المقطر)

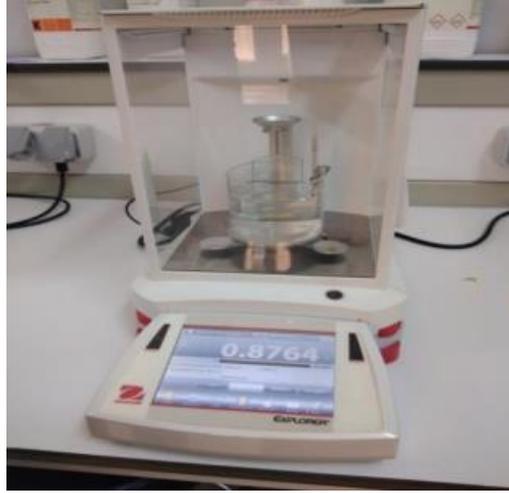
m_{air} كتلة العينة في الهواء

ρ_{eau} الكتلة الحجمية للمذيب (الماء المقطر)

الحجم المولي هو عبارة عن الحجم الذي يشغله المول الواحد من أيونات الزجاج و يمكن ايجاده من خلال كثافة العينات بالعلاقة التالية :

$$V_m = M/\rho$$

الجهاز المستخدم لهذه القياسات OHAUS الموجود في جامعة بسكرة في مخبر LPPNM



الشكل 13.II : جهاز قياس الكثافة OHAUS

3.II- التضخيم البصري (الليزر)

L.A.S.E.R اختصار في اللغة الإنجليزية لتضخيم الضوء بواسطة الانبعاث المستحث (المحفز) للإشعاع Light Amplification by Stimulates Emission of Radiation [15]، الليزر هو مصدر ضوء خاص ينبعث منه طول موجي واحد في اتجاه واحد مع كمية كبيرة جدا من الفوتونات، يخضع انتشار هذه الفوتونات في المادة إلى المبادئ الأساسية للبصريات: الانعكاس والانتشار والامتصاص بواسطة جزيئات مختلفة من المادة [14]

يتكون جهاز الليزر التشغيلي من ثلاث عناصر أساسية :

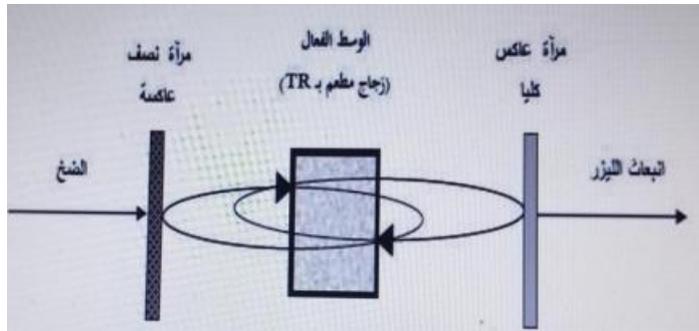
- ✚ وسط تضخيم نشط (الوسط المادي): المادة الفعالة الشائعة للاستعمال خاليا لإنتاج الليزر هي : البلورات الصلبة، المواد الغازية، الجزيئات المتأينة، الجزيئات الغازية، الصبغيات السائلة، المواد الصلبة النصف موصلة ويمكن أن نضيف لها أحد عناصر الأتربة النادرة .
- ✚ مصادر الطاقة: وهي التي تحدد طريقة الحث إثارة المادة الفعالة وحثها على بعث إشعاع الليزر وتتنوع مصادر الطاقة المستخدمة ومنها: الطاقة الكهربائية، الطاقة الضوئية يمكن أن تنبعث من

مصدرين رئيسيين: استخدام المصابيح الوهاجة، استخدام شعاع الليزر، الطاقة الحرارية، الطاقة الكيميائية .

التجويف البصري (مسبب الرنين): وهو الوعاء الحاوي والمنشط لعملية التضخيم، وفي العادة يستخدم إما :

- المرزن الخارجي وهو مرأتان متوازيتان في نهاية الأنبوب الحاوي للمادة الفعالة .
- المرزن الداخلي ويتمثل في طلاء نهايات المادة الفعالة لتعمل عمل المرآة.

وفي كالم حالتين يجب أن تكون إحدى المرأتين عاكسة كلياً للفوتونات الضوئية والاخرى لا تسمح بالنفاذ الجزئي لكي يتسنى لشعاع الليزر الخروج منها خارج المرزن [14]



الشكل 14.II: مبدأ عمل إنتاج الليزر.

قائمة المراجع

- [1] Bouslit, S. *Synthèse et étude de la recristallisation des verres ternaires Sb₂O₃-Li₂O-MoO₃* (Doctoral dissertation).
- [2] عبدو خديجة و عزيزي صفاء تحضير ودراسة زجاج الأنتيموان المطعم بالترربة نادرة لتوليد الليزر في المجال المرئي
- [3] Mihi, S. (2019). *Etude et fabrication de nouveaux amplificateurs optiques opérant dans le proche infrarouge basé sur les verres Sb₂O₃* (Doctoral dissertation, Université Mohamed Kheider-Biskra).
- [4] Boukezzi, L. (2007). *Influence du vieillissement thermique sur les propriétés du polyéthylène réticulé chimiquement utilisé dans l'isolation des câbles de haute tension* (Doctoral dissertation, Ecole Nationale Polytechnique).
- [5] سليم كريمة، "التحضير والتوصيف الحراري للزجاج الجديد القائم على Sb₂O₃، مذكرة ماستر ، جامعة بسكرة 2018
- [6] Bouaiche Imane, F. W. Génération de lumière laser dans les verres Sb₂O₃.
- [7] Truche, C. (2010). *Caractérisation et quantification des minéraux argileux dans les sols expansifs par spectroscopie infrarouge aux échelles du laboratoire et du terrain* (Doctoral dissertation, Université Paul Sabatier-Toulouse III).
- [8] GHEMRI, A. (2013). *Etude des propriétés physico-chimiques des ions de chrome dans les verres Sb₂O₃-K₂O-PbO.*
- [9] ماصري نسرين و يحيي الشريف خلود تأثير مركبات الزجاج الثنائي القائم على Sb₂O₃ و Na₂O على لون الليزر المشكل والمطعم بالترربة النادرة
- [10] محمد أنور بطل، الفيزياء الذرية والجزيئية
- [11] سالم مليباري، عبد الغني حمزة، كيمياء العامة.

[12] S.Houhou, "Caractérisation spectroscopique et chimico-physique des ions de Nickel dans les verres décomposition $Sb_2O_3-K_2O-MoO_3$ ", Mémoire de Master , Université de Biskra.

[13] H.Guezzoun " Etude physico-chimique et spectroscopique de ion de cobalt" dans les verres $Sb_2O_3- Li_2O- WO_2$, Mémoire de master, Université de Ouargla, (2012).

[14] س. بن عمر, "دراسة الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة أكسيد الزنك ZnO المطعم بالحديد المتوضع بتقنية رذاذ لالنهال الحراري", مذكرة ماستر, جامعة ورقلة, 2016

الفصل الثالث :

النتائج و المناقشة

مقدمة :

يعتبر زجاج الأكاسيد الثقيلة موضوعا للكثير من الدراسات نظرا لخصائصه البصرية [1] ، في هذا الفصل نتطرق لدراسة زجاج ثلاثي وهو : $Sb_2O_3-Na_2O-WO_3$ ، مطعم بأيون الأرض النادر Pr^{3+} ، بهدف إنتاج الليزر أو من أجل التضخيم البصري . تم إخضاع العينات لقياسات بصرية وفيزيائية، وحرارية، حيث سنقوم في هذا الفصل بعرض نتائج هذه القياسات المتحصل عليها من تقنية FLUO UV-Vis , FTIR , DSC ، ومناقشتها وتحليلها .

1.III- الدراسة التجريبية :

1.1.III- المواد الكيميائية المستخدمة في تحضير الزجاج :

تم تحضير زجاج أكسيد الأنتيموان ذو نظام ثلاثي انطلاقا من الأكاسيد التالية :

- ✚ مسحوق أكسيد الأنتيموان Sb_2O_3 ،
- ✚ مسحوق أكسيد الصوديوم Na_2O ،
- ✚ مسحوق أكسيد التنغستن WO_3
- ✚ مسحوق ثلاثي فلوريد البراسيوديميوم PrF_3 .

من أجل ذلك تم تحضير العينة ، يمثل الجدول (1.III) تركيبة العينة المدروسة بنسبها :

الجدول (1.III) : النسب المئوية لتركيب العينة .

الرمز	$Sb_2O_3\%$	$Na_2O\%$	$WO_3\%$	$PrF_3\%$
SNWP0.25	59.75	10	30	0.25

الرمز S يدل على أكسيد الأنتيموان Sb_2O_3 ، الرمز N يدل على أكسيد الصوديوم Na_2O ، الرمز W يدل على أكسيد التنغستن WO_3 ، الرمز P يدل على فلوريد البراسيوديميوم PrF_3 .

2.1.III- تحضير الزجاج :

الزجاج المحضر عبارة عن خليط مقدر ب 4g من المواد الكيميائية (أكسيد الأنتيموان Sb_2O_3 ، أكسيد الصوديوم Na_2O ، أكسيد التنغستن WO_3) المطعم بفلوريد البراسيوديميوم PrF_3 ، حيث يتم صهره بالطريقة التقليدية في أنبوب البورو سيليكيا بعد ذلك يتم سكه في صفيحة من النحاس موضوعة مسبقا في فرن تحت درجة حرارة 260 C° ، أي Tg-20 ثم نترك العينات الزجاجية في الفرن لمدة تتراوح ما بين 6 إلى 9 ساعات في نفس درجة الحرارة السابقة ، وهذا من أجل القضاء على الإجهادات الداخلية التي تنتج عن اختلاف درجات الحرارة أثناء الصب . أخيرا نقوم بصقل العينات من كلتا الجهتين بأوراق كاشطة في آلة الصقل للقياسات البصرية كما في الشكل (1.III)

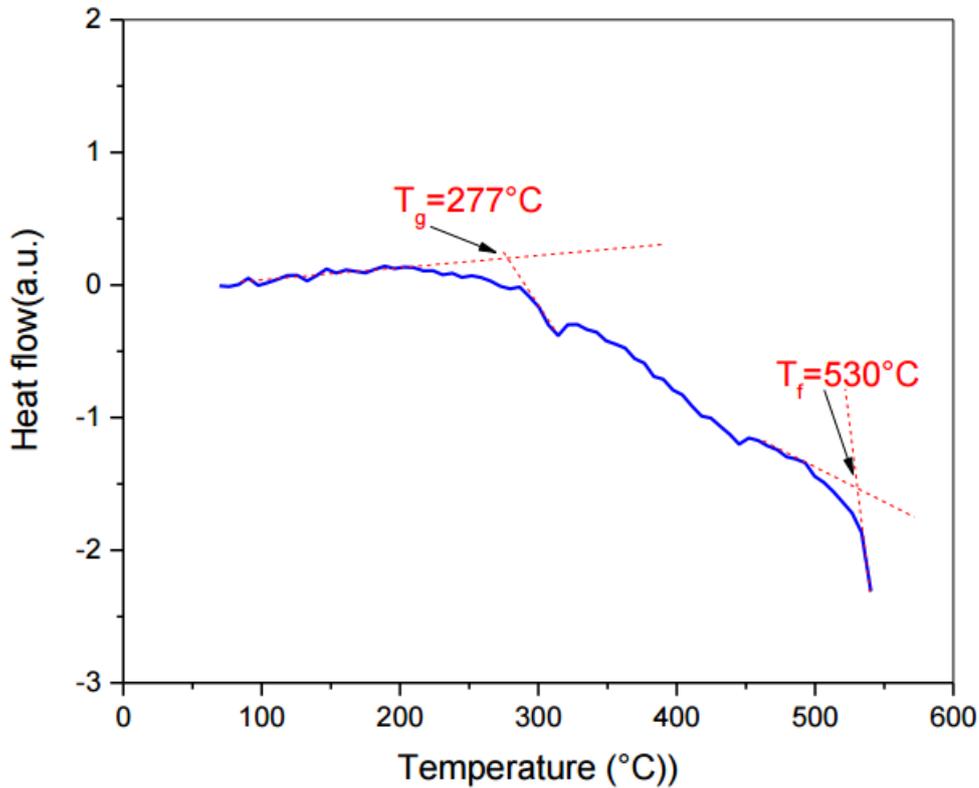


الشكل 1.III : صورة للعينات الزجاجية المصقولة للنظام المدروس.

2.III- النتائج و التحاليل :

1.2.III: الخصائص الحرارية:

يتبين من الشكل 2.III مخطط DSC للزجاج المدروس حيث أن $T_g=277^\circ\text{C}$ و $T_f=530^\circ\text{C}$ ، لاحظ كذلك غياب منحنى التبلور و بالتالي غياب درجة حرارة التبلور T_c . مما نستنتج أن الزجاج المدروس جد مستقر حراريا مما يتيح صنع الليف البصري بكل سهولة دون التعرض لأي مشكلة للتبلور. كذلك يمكن استغلال هذا الزجاج لمحاولة بلورة بلورات نانومترية و هذا في مجال متسع لدرجات حرارية أكثر من $T_g=277^\circ\text{C}$ للحصول على زجاج سيراميك مطعم ب Pr^{3+} و بالتالي تحسين مردود الاثارة.



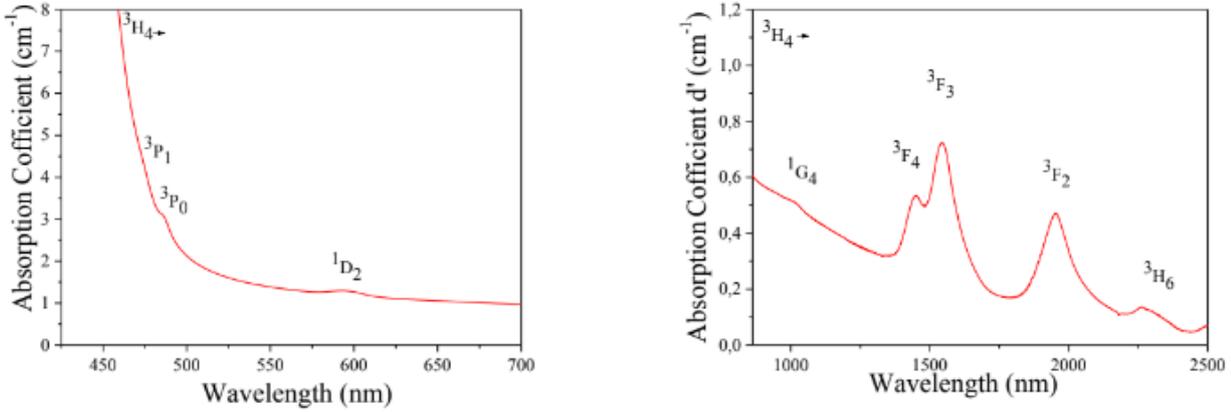
الشكل 2.III : مخطط DSC للزجاج المدروس

2.2.III: الخصائص البصرية (التحليل البصري):

1.2.2.III- مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV / VIS) :

عند تعرض الزجاج للأشعة في المجال فوق البنفسجية – مرئية فإن طاقتها الموافقة قد تسبب تحولات الكترونية بين مستويات الطاقة المختلفة فيه . حيث تتوافق طاقة أصغر طول موجي ينقله الزجاج مع طاقة الفجوة الموجودة بين نطاقي التوصيل والتكافؤ للزجاج وذلك عند أطوال موجية قصيرة حيث يتم امتصاص طاقة الإشعاع عن طريق الانتقال بين هذين النطاقين . أطيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية موضحة في

الشكل 3.III ، تم قياسها باستعمال جهاز Perkin Elmer ، لعينات زجاجية بسبك 1 الى 2 مم ، حيث يسمح هذا الجهاز بدراسة الامتصاص على مدى طيفي يمتد من (200nm الى 1000nm)



الشكل 3.III طيف معامل الإمتصاص في المجال UV-Vis و IR للزجاج المدروس.

النفاذية هي عبارة عن مرور جزء من الشعاع المسلط من الضوء على عينة من الزجاج عند طول موجة محدد ، ويتعلق هذا أساسا بمركبات العينة المدروسة ، ففي نظامنا المدروس القائم على أكسيد الأنثيموان فإن نتائج القياس أظهرت أن نفاذية العينة وصلت كحد أقصى إلى 35% من الضوء الساقط وهذا راجع إلى كون العينة المدروسة قائمة على عناصر الثقيلة بشكل رئيسي (Sb_2O_3) التي تمتاز بمعامل إنكسار يساوي 2 حيث كلما زاد معامل الإنكسار يلاحظ زيادة الأشعة المنعكسة :

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2}$$

لإيجاد شدة الشعاع النافذ نطبق العلاقة التالية :

$$I = I_0 - 2 \times I_R + I_{abs}$$

العيوب والشوائب سببها الأشعة الممتصة I_R .

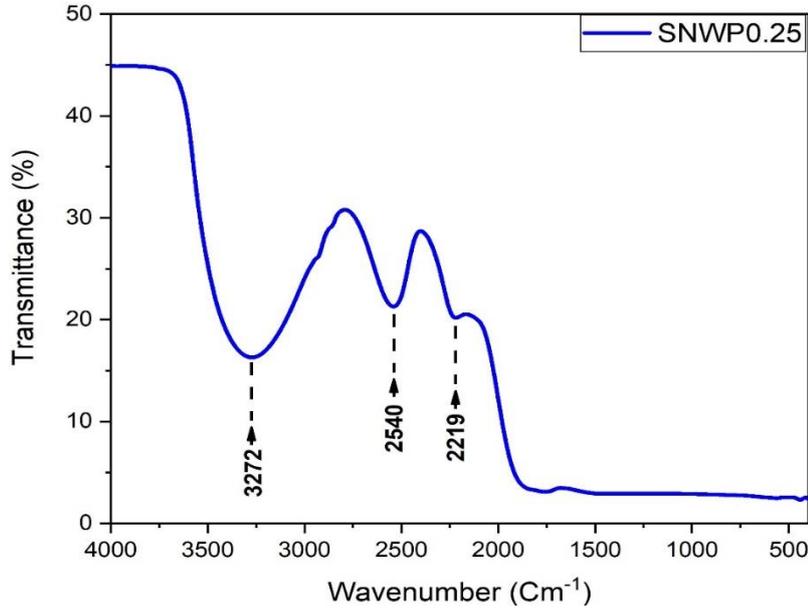
السبب لكون العينة لونها أصفر، هو أن حد الشفافية يبدأ من 400 nm للعينة المدروسة، أي من الأشعة فوق بنفسجية، و التي توافق طاقة إلكترونات الطبقة الخارجية وهذا راجع لضعف نطاق الممنوع الإلكتروني للزوج الحر ل Sb [1]

3.2.III- الخصائص البنيوية

1.3.2.III- مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR) :

تقنية مطيافية الأشعة تحت الحمراء من التقنيات التي تسمح لنا بمعرفة معلومات عن بنية المادة الخاصة بنا، دون التأثير على خصائصها . الجهاز المستخدم لتوصيف عينتنا هو جهاز المطيافية Perkin Elmer FTIR spectromètre في مجال الأشعة تحت الحمراء القريبة والمتوسطة (400cm^{-1} - 4000cm^{-1})

و تم إجراء القياسات في درجة حرارة الغرفة على عينة زجاجية سمكها بين 1 إلى 2 مم، يوضح الشكل (4.III)، طيف النفاذية المتحصل عليه لعينة من الزجاج SNWP0.25



الشكل 4.III طيف النفاذية الأشعة تحت الحمراء للعينة المدروسة

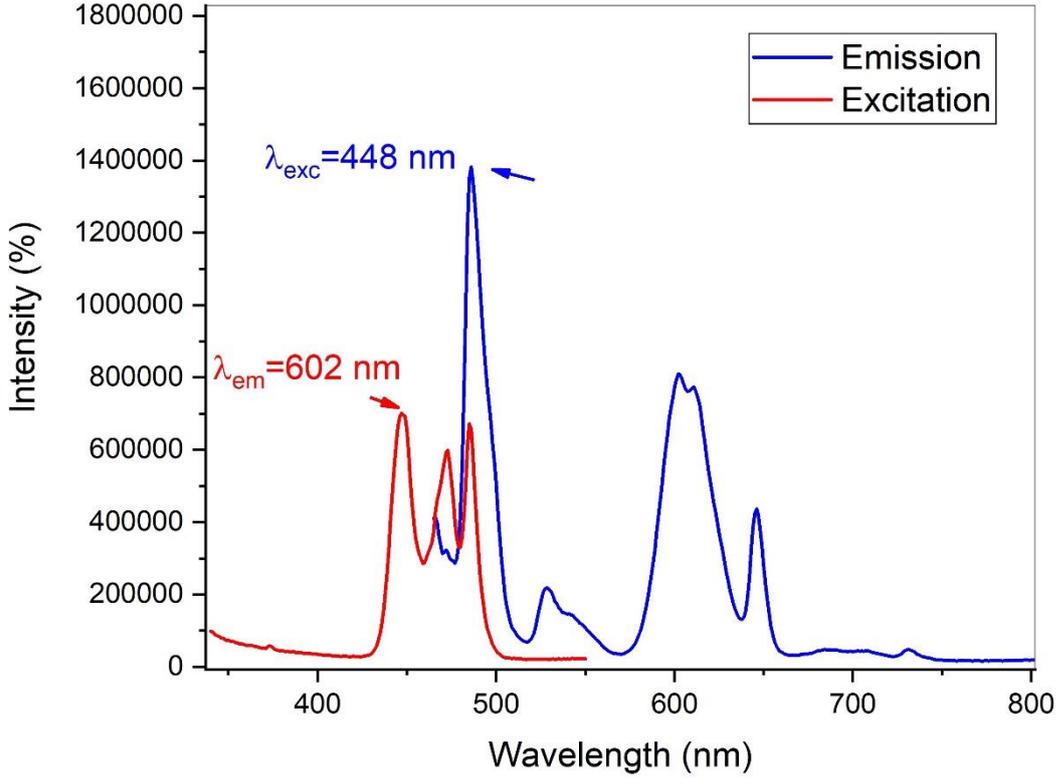
في الزجاج القائم على أكسيد الأنثيمون يعود حد إرسال الأشعة تحت الحمراء المسمى بقطع multi-phonon إلى اهتزازات الروابط الكيميائية أو التوافقيات الخاصة بها، أي أن هذه الطاقة مضاعفات طاقات الاهتزازات الأساسية للروابط.

الأطياف التي تم الحصول عليها موضحة في الشكل السابق . تُعبر القمة عند 3272 إلى نطاق مياه يتوافق مع اهتزازات التمدد والانحناء. تشير هذه المنطقة إلى الطابع المائي لعينات المسحوق. [2]

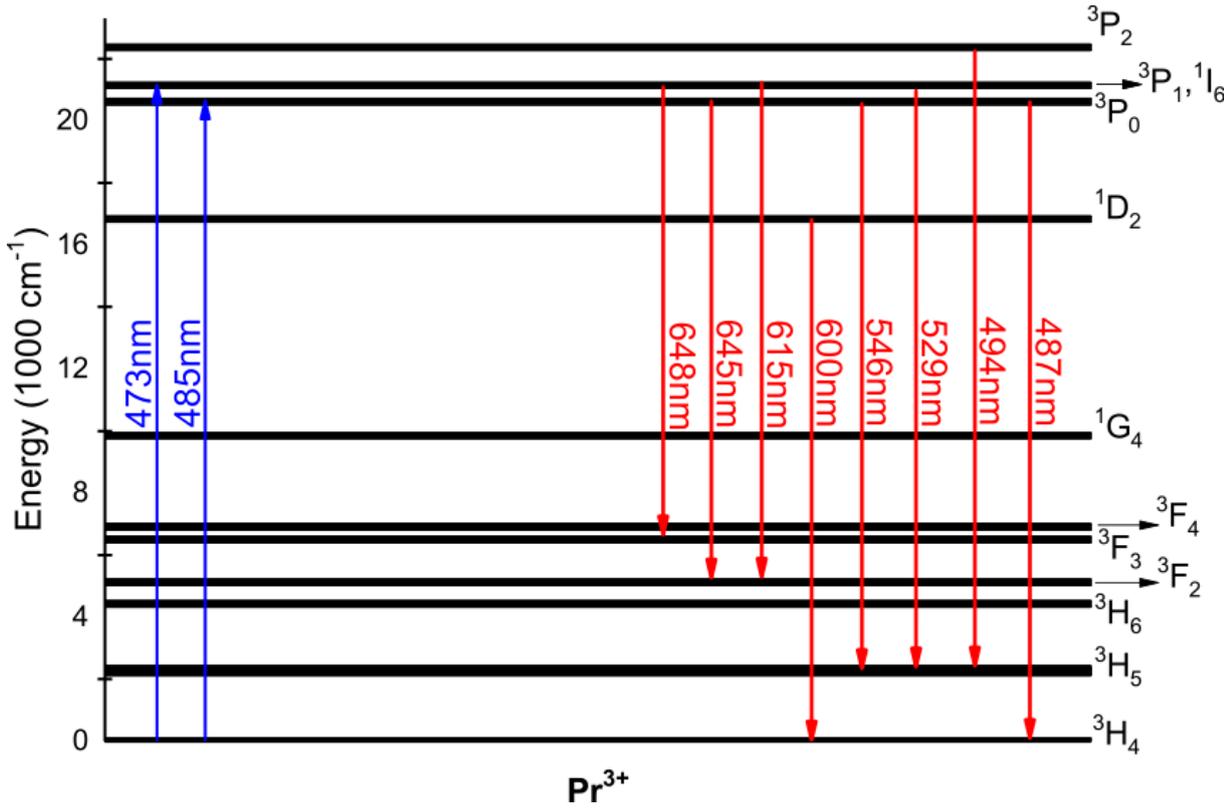
4.2.III مطياف الطيف الضوئي spectrofluorometer

تم تسجيل أطياف الانبعاث والإثارة باستخدام مقياس الطيف الضوئي Horiba Yvon fluormax في المجال المحصور بين 200-800 نانومتر عند درجة حرارة الغرفة للعينة SNWP0.25.

تم إجراء قياسات لطيف الإنبعاث عند طول موجة إثارة $\lambda_{exc}=448\text{ nm}$ و طيف الإثارة عند طول الموجة $\lambda_{em}=602\text{ nm}$ ، المنحنى يمثل تغير الشدة بدلالة الطول الموجي :



الشكل 5.III منحنى طيف الانبعاث عند (مثار عند 448 نانومتر) و طيف الاثارة (عند تثبيت الانبعاث عند 602 نانومتر)

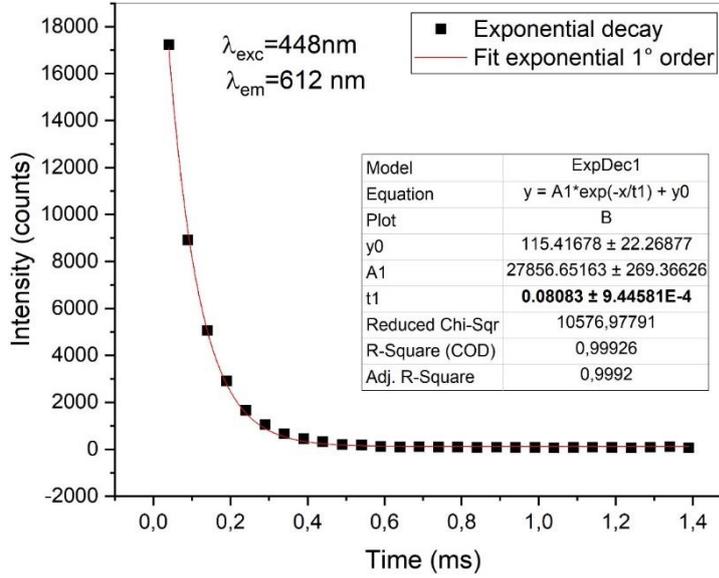


الشكل 6.III مستويات الطاقة الانبعاث والاثارة للأيون Pr³⁺ [3]

حسب الشكل 6.III فإن أشد إثارة تم الحصول عليها عند $\lambda_{exc}=602 \text{ nm}$ الذي يوافق الانتقال ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_0$ ، حيث لاحظنا وجود انتقال اخر انطلاقا من هذا الطيف ذو الانتقال الالكتروني ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_0, {}^1\text{I}_6$. عند الانبعاث $\lambda_{em}=448 \text{ nm}$ وجدنا أن أكثر شدة توافق الانتقال ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ و نلاحظ انبعاث انتقالين الكترونيين من نفس الطيف يوافقان الانتقالين ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_5$ ، و ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{F}_3$ [3] .

5.2.III. قياس مدة العمر

يمثل الشكل التالي طريقة حساب التقريب الأسّي لمنحنى مدة العمر للعينة SNWP0.25



الشكل 7.III طريقة التقريب الأسّي لمنحنى الانبعاث عند 602 و الإثارة عند 448 للعينة SNWP0.25

بعد حساب التقريب الأسّي لمنحنى مدة العمر تم وضع جدول يوضح فيه مدة العمر ونسبة الخطأ والدقة للعينة مدروسة :

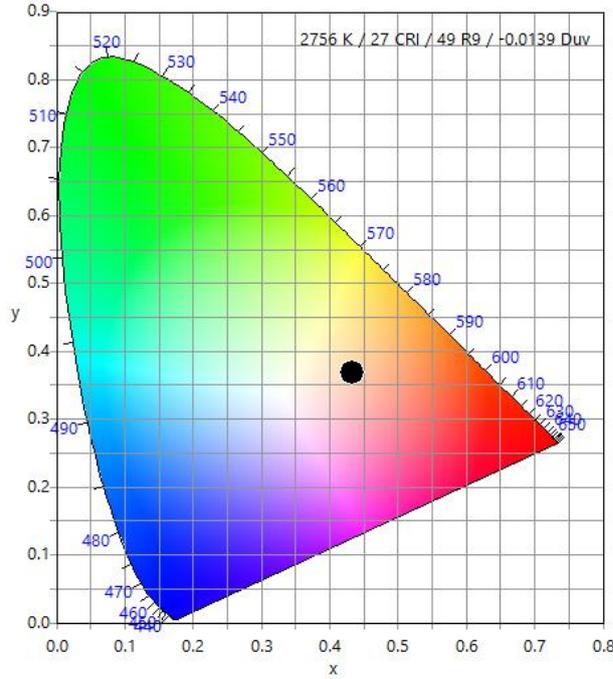
الجدول 2.III : لمنحنى مدة العمر و نسبة الخطأ و الدقة للعينة المدروسة

التركيبية	مدة العمر	نسبة الخطأ	الدقة R
SNWP0.25	0.08083	$9.44E^{-4}$	0.999

مدة العمر لحالة الطاقة المثارة واحدة من المعلومات الرئيسية في تطبيقات الوقت الحالي مثل المكبرات الضوئية والليزر الحديث، حيث قيست مدة العمر عند طول الموجة 612 نانومتر تحت إثارة 448 نانومتر . من خلال البيان نلاحظ أن التقريب المستعمل هو أسّي من الدرجة الأولى و قيمة مدة العمر تقدر بقيمة 0.088083ms ، بنسبة خطأ تساوي $9.44E^{-4}$ و دقة قياس عالية جدا بقيمة 0.999 .

6.2.III. لون طيف الضوء

تم استعمال طريقة CIE لسنة 1932، لإجراء دراسات اللون لتقييم أداء النظام الثلاثي SNW القائم على أكسيد الانتيومان المطعم ب Pr^{3+} بنسبة 0.25%. اللون الضوئي لانبعاث للعينة المحضرة موضحة في الشكل 8.III



الشكل 8.III لون ليزر الزجاج المدروس

يتم تقييم لون انبعاث اللعان للزجاج تحت إثارة 448 نانومتر باستخدام إحداثيات اللونية CIE المحسوبة باستخدام محاكاة أطياف الانبعاث. يشير الشكل السابق الى أن لون ليزر الزجاج المحضر في المنطقة بين اللون الأصفر و البرتقالي و هذا ينسجم مع مختلف الدراسات المنجزة مخبر فيزياء الفوطونية بجامعة بسكرة. [18-4]

- [1] BAAZOUZI, M. (2014). *Elaboration et caractérisation des verres d'oxydes à indice de réfraction complexe pour application dans l'optique non linéaire* (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider Biskra).
- [2] Kaviyarasu, K., Sajan, D., & Devarajan, P. A. (2013). A rapid and versatile method for solvothermal synthesis of Sb_2O_3 nanocrystals under mild conditions. *Applied Nanoscience*, 3, 529-533.
- [3] Taniguchi, M. M., Marconi, J. D., Herculano, L. S., & Belançon, M. P. (2018). On the prospects of enhance glass based devices with silver nanoparticles: The case of Pr^{3+} doped tellurite-tungstate glasses. *Journal of Alloys and Compounds*, 749, 871-877.
- [4] Rao, V. H., Prasad, P. S., & Babu, K. S. (2020). Visible luminescence characteristics of Pr^{3+} ions in $TeO_2-Sb_2O_3-WO_3$ glasses. *Optical Materials*, 101, 109740.
- [5] Soltani, M. T., Boutarfaia, A., Makhloufi, R., & Poulain, M. (2003). *New alkali antimonate glasses*. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 64(12), 2307-2312.
- [6] Ersundu, A. E., Çelikkilek, M., Baazouzi, M., Soltani, M. T., Troles, J., & Aydın, S. (2014). *Characterization of new Sb_2O_3 -based multicomponent heavy metal oxide glasses*. *Journal of alloys and compounds*, 615, 712-718.
- [7] Hamzaoui, M., Soltani, M. T., Baazouzi, M., Tioua, B., Ivanova, Z. G., Lebullenger, R., ... & Zavadil, J. (2012). *Optical properties of erbium doped antimony based glasses: Promising visible and infrared amplifiers materials*. *physica status solidi (b)*, 249(11), 2213-2221.
- [8] Zavadil, J., Ivanova, Z. G., Kostka, P., Hamzaoui, M., & Soltani, M. T. (2014). *Photoluminescence study of Er-doped zinc-sodium-antimonite glasses*. *Journal of alloys and compounds*, 611, 111-116.
- [9] Ersundu, M. Ç., Ersundu, A. E., Soltani, M. T., & Baazouzi, M. (2017). *Crystallization kinetics of new heavy metal oxide glasses within the $Sb_2O_3-Na_2O-WO_3-PbO$ system*. *Ceramics International*, 43(1), 491-497.
- [10] Soltani, M. T., Djouama, T., Boutarfaia, A., & Poulain, M. (2009). *New heavy metal oxide glasses based on Sb_2O_3* . In *J. Optoelectron. Adv. Mater. Symp* (Vol. 1, pp. 339-342).

- [11] Petkova, P., Soltani, M., Petkov, S., & Nedkov, V. (2012). *Urbach's Rule in Undoped and Co Doped (80-x)Sb₂O₃-20Na₂O-xWO₃ Glasses*. Acta Physica Polonica A, 121(1), 152-154.
- [12] Petkova, P., Vasilev, P., Mustafa, M., Parushev, I., & Soltani, M. T. (2016). *Near-infrared dispersion and spin-orbit interaction of Co doped (80-x) Sb₂O₃-20Na₂O-xWO₃ glasses*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 152, 475-479.
- [13] Tioua, B., Soltani, M. T., Khechekhouche, A., & Wondraczek, L. (2022). *Physical properties and luminescence of highly stable erbium-doped antimony glasses for NIR broadband amplification*. Optics & Laser Technology, 152, 108152.
- [14] Agti, F. Z., Soltani, M. T., Santos, L. F., Messaoudi, A., Guesmia, N., & Ligny, D. D. (2022). *Physical, mechanical properties and optical dispersion in Sb₂O₃-NaPO₃-WO₃ glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 576, 121249.
- [15] Kubliha, M., Maache, D., Bosak, O., Minarik, S., Trnovcova, V., LukicPetrovic, S., & Soltani, M. T. (2019). *Mixed alkaline effect in antimony-based glasses*. Russian Journal of Electrochemistry, 55, 510-516.
- [16] Kubliha, M., Bošák, O., Kostka, P., Labas, V., Lukic-Petrovic, S., Celic, N., ... & Soltani, M. T. (2021). *Experimental and Simulation of Electric Transport in Alkali Antimonite Glasses*. Russian Journal of Electrochemistry, 57(7), 688-699.
- [17] Brian Topper, Nagia S Tagiara, Dimitrios Palles, Felix Lind, Mourad Baazouzi, Mohamed Toufik Soltani, Lothar Wondraczek, Doris Möncke, Efstratios I Kamitsos, (2023), Journal of the American Ceramic Society, 106, 7, <https://doi.org/10.1111/jace.19073>.
- [18] Bedra, A., & Soltani, M. T. (2022, December). *Effect of Bi₂O₃ on Physical and Luminescence Properties of Unconventional Bi/Er Co-Doped Sb₂O₃-WO₃-Li₂O Glasses*. In Annales de Chimie. Science des Materiaux (Vol. 46, No. 6, p. 287). International Information and Engineering Technology Association (IIETA).

خاتمة عامة

في هذه المذكرة قمنا بدراسة النظام الثلاثي القائم على أكسيد الأنتيموان، والذي جذب انتباه الباحثين بسبب خصائصه المميزة كعامل انكسار حوالي 2 وشفافيته في الأشعة تحت الحمراء التي تصل إلى $8 \mu\text{m}$ ، ولصناعة زجاج ليزري مطعم ب Pr^{3+} الذي ينتمي إلى مجموعة الأتربة النادرة. قمنا بتحضير عينة ذات النظام $59.75\text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{Na}_2\text{O}-30\text{WO}_3$ و المطعمة ب 0.25 من Pr^{3+} .

في الفصل الأول قمنا بالتطرق لعموميات حول الزجاج و المفاهيم الأساسية التي تعتبر ركيزة بحثنا و عملنا ، قمنا بالتركيز على الأكسيد المستعمل في تشكل الزجاج و هو أكسيد الأنتيموان الثلاثي ، حيث قمنا بذكر أطواره و خصائصه ، و تطرقنا لتطبيقات الزجاج في الليزر و ذلك بعد تطعيمه بالأتربة النادرة مثل Pr^{3+} المستعملة في عملنا . أما في الفصل الثاني قمنا بالتطرق للطرق التجريبية المستخدمة في صناعة الزجاج و ما نستعمله من أجهزة لتوصيف عينتنا و معرفة خصائصها البنيوية و البصرية.

كشفت الخواص البصرية أن نفاذية العينة تصل الى 35 % و أن سبب لونها الأصفر هو أن حد الشفافية يبدأ من 400 nm للعينة المدروسة، أي من الأشعة فوق بنفسجية .

أظهرت أطياف الإنبعث باستخدام الطول الموجي 448 نانومتر للإثارة للحصول على ألوان الطيف الضوئي المشكل، حيث وجد أن الزجاج الثلاثي جد مستقر حراريا و يصدر ضوء أصفر-برتقالي عند اثارته في 448 نانومتر. بالإضافة إلى ذلك يتمتع هذا الزجاج بمدة حياة جيدة.

من خلال خصائص هذا الزجاج البصرية ، نجد أنه مناسب لعدة استعمالات مثل تطبيقات الليزر ، مصابيح LED وشاشات العرض .

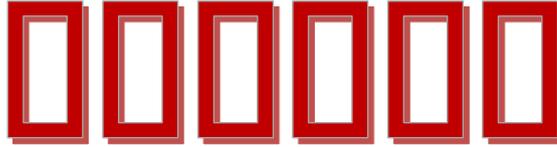
الملخص

دراستنا تهدف لتحضير زجاج ذو النظام الثلاثي قائم أساسا على اكسيد الانتيومون مطعم ب Pr^{3+} من أجل استخدامه في عدة مجالات من بينها الليزر ، كما تم دراسة الطيف الملون المنبعث منها.

تركيبة العينة المحضرة هي $59.75 Sb_2O_3-10 Na_2O-30 WO_3-0.25 PrF_3$

تم دراسة الخصائص البصرية باستخدام مطيافية الأشعة الحمراء و مطيافية اشعة فوق البنفسجية-المرئية ، تم رسم اطياف الانبعاث و الاثارة ، كما تم حساب مدة العمر و الوان الطيف المشكل.

الكلمات المفتاحية : اكسيد الانتيومون ، نظام ثلاثي ، ليزر ، تطعيم ، خصائص بصرية



Notre étude vise à préparer un verre triple système à base principalement d'oxyde d'antimoine dopé au Pr^{3+} afin de l'utiliser dans plusieurs domaines, dont les lasers, et le spectre coloré émis par celui-ci a également été étudié.

La composition de l'échantillon préparé est de $59,75 Sb_2O_3-10 Na_2O-30 WO_3-0,25 PrF_3$

Les propriétés optiques ont été étudiées par spectroscopie infrarouge et spectroscopie ultraviolet-visible, les spectres d'émission et d'excitation ont été tracés, la durée de vie et les couleurs du spectre formé ont été calculées.

Mots clés : oxyde d'antimoine, système ternaire, laser, dopage, propriétés optiques.